LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

DÉTECTION ET DOSAGE DU CARBONE DANS L'ACIER PAR L'EMPLOI DE LA RADIOACTIVITÉ ARTIFICIELLE

Par Mme IRÈNE CURIE,

Laboratoire Curie de l'Institut du Radium de Paris.

Sommaire. — Quant on irradie des échantillons d'acier au moyen de deutons, le fer ne donne que des radioactivités à vie longue de faible intensité, tandis que le carbone s'active fortement, en donnant ^{13}N (période 10 mn). Ceci permet de doser le carbone dans l'acier et d'étudier sa répartition, par autoradiographie.

On a déjà utilisé les radioéléments artificiels pour étudier la répartition de certaines impuretés dans l'acier. Par exemple, en irradiant au moyen de neutrons lents, on peut, par autoradiographie, étudier les ségrégations du phosphore ou de l'arsenic, ces impuretés s'activant beaucoup plus que le fer. Il est impossible d'étudier, de cette manière, la répartition du carbone qui ne s'active pas appréciablement dans ces conditions. Par contre, le carbone irradié par les deutons devient fortement radioactif par suite de la formation de ^{13}N, radioélément de 10 mn de période, par réaction (d, n). Comme le fer s'active peu si l'on ne fait pas de longues irradiations, ceci m'a permis d'étudier la répartition du carbone dans l'acier et même de le doser.

L'irradiation était faite au cyclotron du laboratoire de Chimie nucléaire. Le faisceau de deutons a une énergie de 6,7 MeV. Il peut sortir par une fenêtre grillagée couverte d'aluminium de 2/100e de millimètre; il s'étale sur une longueur d'environ 8 cm. Il y a avantage à irradier les échantillons à étudier à une assez grande distance de la fenêtre : premièrement, le fait d'utiliser des deutons ralentis avantage l'activation du carbone par rapport à celle du fer; deuxièmement, le faisceau est un peu dispersé vers la fin du parcours, de sorte que l'on n'aperçoit plus les différences d'intensités dues à la grille et, de plus, la largeur utilisable pour l'irradiation est plus grande.

J'ai utilisé une série d'échantillons de trois teneurs différentes, acier LG, K et A, dont les teneurs en carbone étaient, d'après les analyses chimiques, 0,50, 0,096 et 0,037 pour 100. Une série d'échantillons de 5 mm de large étaient serrés côte à côte dans un cadre d'aluminium pour l'irradiation; on pouvait ensuite, soit les appliquer sur un film photographique, tous ensemble, soit les mesurer séparément au compteur. J'ai utilisé aussi un échantillon d'acier cémenté, découpé perpendiculairement à la surface cémentée.

Les échantillons étaient placés à 18 cm de distance de la fenêtre de sortie des deutons. L'irradiation durait 5 à 10 m selon les expériences, avec une intensité de 1 à 2 μ A de deutons. Quand les échantillons sont directement au contact de l'air fortement ionisé par le faisceau, ils noircissent, par suite d'une altération chimique, probablement de l'oxydation. Craignant qu'il y ait de ce fait des activités parasites, j'ai préféré recouvrir les échantillons avec de l'aluminium très mince pendant l'irradiation. L'aluminium s'active fortement en donnant ^{28}Al, de période 2,3 m et il est possible que des atomes radioactifs projetés par recul, lors de la transmutation viennent sur les échantillons, mais leur effet doit disparaître rapidement, la période étant courte.

En appliquant les échantillons sur un film à rayons X (Kodak kodirex à double couche), on voit très facilement la différence de teneur en carbone des divers échantillons en faisant une pose de quelques minutes, environ un quart d'heure, après la fin de l'irradiation; à mesure que ^{13}N se détruit, il faut faire des poses plus longues, et après 2 h on ne voit plus d'impression photographique, sauf avec des poses très longues, qui révèlent alors

l'activité due à d'autres impuretés du fer ou au fer lui-même. Il n'y a plus de différence sensible entre les échantillons de diverses teneurs en carbone.

La comparaison d'échantillons à 0,5 pour 100 intercalés entre les autres échantillons a montré que l'on peut considérer l'intensité du faisceau comme uniforme, sur la longueur utilisée pour l'irradiation.

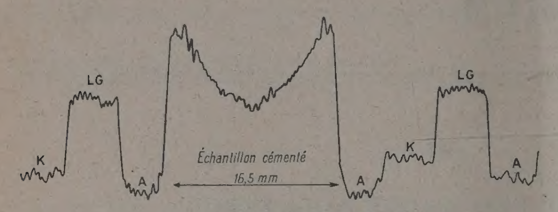


Fig. 1. — Acier LG, K, A de teneur en carbone 0,5, 0,096 et 0,037 pour 100 d'après les analyses.

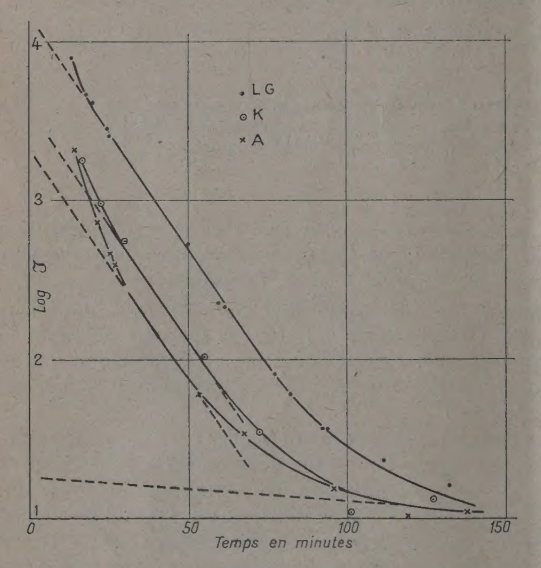


Fig. 2. — Courbes de décroissance des mesures au compteur.

On donne, figure 1, un enregistrement de l'intensité photographique mesurée au microphotomètre. L'échantillon cémenté montre une forte décroissance d'intensité des bords au milieu. On voit que le carbone a pénétré jusqu'au milieu.

Sur les courbes de décroissance au compteur (échantillons placés à 8 cm de distance d'un compteur ordinaire de paroi 0,1 mm Al), il y a une période courte parasite au début (plus longue que la période de ^{28}Al), puis on voit la décroissance de ^{13}N (10 mn) puis l'influence de périodes plus longues, qui ne sont cependant pas les périodes très longues qui doivent se former dans le fer (^{55}Ca, 18 h et ^{52}Mn 5,8 jours). Dans le cas de l'échantillon à 0,50 pour 100 de carbone, l'intensité due au carbone est environ 250 fois plus grande que celle des impuretés à vie plus longue, 20 mn après la fin de l'irradiation.

En prenant pour étalon l'acier LG à 0,50 pour 100, on a essayé de doser le carbone dans les autres échantillons, soit d'après les mesures au compteur, soit d'après les enregistrements au microphotomètre.

Dans l'utilisation des photographies, comme on n'a pas le moyen de distinguer entre l'impression photographique due à ^{13}N et celle qui vient des périodes plus longues, on a supposé connus les échantillons LG et A (0,50 et 0,037 pour 100) et l'on a évalué la teneur de l'échantillon K et celle du bord et du milieu de l'échantillon cémenté. En moyenne, on obtient pour K une teneur en carbone de 0,13 pour 100; pour les bords et le milieu de l'échantillon cémenté on trouve 0,95 et 0,4 pour 100 respectivement, à 10 pour 100 près environ. Il semble que l'on devrait admettre pour K une valeur un peu supérieure à celle de l'analyse : au compteur, on obtient 0,12 pour 100.

Avec les courbes au compteur, où l'on peut distinguer la part de l'activité due à la période de 10 m, on peut déterminer la teneur de l'échantillon A, le plus faible, mais les résultats sont assez discordants, 0,046 et 0,07 pour 100 dans deux expériences différentes. L'examen de la courbe de décroissance de l'activité de cet échantillon montre d'ailleurs que les activités parasites sont assez importantes par rapport à celle de la période de 10 mn.

En résumé, il semble que l'on puisse, sans difficulté, utiliser les mesures au compteur pour le dosage approximatif du carbone quand la teneur n'est pas inférieure à 0,1 pour 100. La sensibilité de détection du carbone est bien plus grande et il semble que l'on pourrait doser des teneurs très faibles sans être gêné par les activités à vie longue du fer. Mais ce sont les autres impuretés qui gênent le dosage, peut-être l'oxygène. Une étude plus poussée des courbes de décroissance, à travers différentes épaisseurs d'écrans, permettrait sans doute d'améliorer le dosage des échantillons à faible teneur.

La méthode photographique permet de voir facilement et rapidement la répartition du carbone dans l'acier et pourrait sans doute être utilisée avec profit pour les études de cémentation. Il est probable qu'elle donnerait aussi des résultats intéressants dans les études de ségrégation.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1952.

L'ÉNERGIE ÉLECTROSTATIQUE DE RÉSEAUX IONIQUES

Par FÉLIX BERTAUT,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal (Grenoble).

Sommaire. — On dérive des expressions très générales pour l'énergie et le potentiel électrostatique de réseaux ioniques dont on illustre l'emploi par un exemple pratique. Les expressions du potentiel généralisent celles données par Ewald en 1921 et en fournissent une interprétation simple.

Introduction. — P. P. Ewald, dans un travail souvent cité [1], a développé une méthode de calcul de potentiels électrostatiques qui, par l'emploi des fonctions θ, aboutit à une représentation des potentiels par des séries rapidement convergentes. Les séries de Ewald sont d'un emploi commode pour évaluer des constantes de Madelung et des énergies électrostatiques de réseaux ioniques, même dans le cas de structures complexes. Ayant le même but, mais partant d'un point de vue très différent, nous sommes arrivés à des expressions dont les formules de Ewald sont un cas particulier. Il en résulte à la fois une interprétation physique simple des formules de Ewald et une méthode plus générale de calcul.

Avant d'aller plus loin, nous développons quelques relations mathématiques, d'ailleurs limitées à l'indispensable.

Préliminaires mathématiques. — Nous définissons une fonction de Dirac $\delta(\mathbf{u})$ dans l'espace, nulle partout et infinie à l'origine par les relations suivantes :

$$\int \delta(\mathbf{u})\,dv(\mathbf{u}) = 1, \tag{1}$$

$$\int \delta(\mathbf{u}-\mathbf{a}) f(\mathbf{u})\,dv(\mathbf{u}) = f(\mathbf{a}). \tag{2}$$

Ici, dv est un élément de volume, $f(\mathbf{u})$ est une fonction quelconque du vecteur $\mathbf{u}$. La densité $\rho(\mathbf{x})$ d'une distribution de charges ponctuelles q_j placées aux points $\mathbf{r}_j$ sera représentée par une somme de fonctions de Dirac (3)

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_j q_j\,\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_j). \tag{3}$$

Lorsque la distribution des charges est périodique (cristal), $\rho(\mathbf{x})$ est développable en série de Fourier

$$\rho(\mathbf{x}) = V^{-1}\sum F(\mathbf{h})\exp(-2\pi i\mathbf{h}.\mathbf{x}). \tag{4}$$

Les transformées de Fourier $F(\mathbf{h})$ définies par (5) et (6) sont appelées « facteurs de structure ». On a

$$F(\mathbf{h}) = \int_V \rho(\mathbf{x})\exp(2\pi i\mathbf{h}.\mathbf{x})\,dv(\mathbf{x}) \tag{5}$$

et en vertu de (2)

$$F(\mathbf{h}) = \sum_k q_k \exp(2\pi i\mathbf{h}.\mathbf{x}_k). \tag{6}$$

La sommation dans (5) et (6) se fait dans le volume V de la maille élémentaire, défini par les trois translations $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$. Les vecteurs $\mathbf{x}_k$ [(6), (7)] qui repèrent les charges dans la maille élémentaire sont des vecteurs « fractionnaires »

$$\mathbf{x}_k = x_{1k}\mathbf{a}_1 + x_{2k}\mathbf{a}_2 - x_{3k}\mathbf{a}_3; \qquad |x_{jk}| < 1. \tag{7}$$

Le vecteur $\mathbf{h}$ est un vecteur « entier » de l'espace réciproque. Il est défini par

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3. \tag{8}$$

Les nombres entiers (h_1, h_2, h_3) sont les indices de Miller des plans réticulaires. La sommation dans (4) se fait sur toutes les valeurs entières, positives et négatives des h_j. Les vecteurs $\mathbf{b}_j$ sont les vecteurs « réciproques » des $\mathbf{a}_j$. Ils sont définis par les produits vectoriels suivants :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{V}, \qquad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{V}, \qquad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{V}. \tag{9}$$

On vérifie que les produits scalaires

$$\mathbf{a}_j.\mathbf{b}_k = \delta_{jk}\begin{cases} = 1 & \text{si } j = k, \\ = 0 & \text{si } j \neq k. \end{cases} \tag{10}$$

L'emploi des vecteurs réciproques est commode parce que le produit scalaire d'un vecteur $\mathbf{x} = \sum_3 x_j\mathbf{a}_j$ et d'un vecteur réciproque $\mathbf{h}$ (8) a toujours la forme simple suivante (11) que les axes $\mathbf{a}_j$ soient orthogonaux ou non :

$$\mathbf{x}.\mathbf{h} = x_1h_1 + x_2h_2 + x_3h_3. \tag{11}$$

La fonction de Patterson. — Le produit de composition $P(\mathbf{u})$ de la densité $\rho(\mathbf{x})$ (3) avec elle-même, connu des cristallographes sous le nom de fonction de Patterson est encore en vertu de (2) et (3) une somme de fonctions de Dirac :

$$P(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{x}+\mathbf{u})\rho(\mathbf{x})\,dv(\mathbf{x}) = \sum_{ij} q_i q_j\,\delta(\mathbf{u}-\mathbf{r}_{ij}), \tag{12}$$

où

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j.$$

Rappelons encore la proposition suivante dont nous allons nous servir souvent : « Si deux fonctions $f(\mathbf{x})$ et $g(\mathbf{x})$ ont pour transformées de Fourier les fonctions $F(\mathbf{h})$ et $G(\mathbf{h})$, le produit de composition de $f(\mathbf{x})$ et $g(\mathbf{x})$ a pour transformée de Fourier le simple produit $F(\mathbf{h})\, G(\mathbf{h})$ ».

En particulier, la transformée de Fourier de $P(\mathbf{u})$ est $|F(\mathbf{h})|^2$. On a

$$P(\mathbf{u}) = V^{-1}\sum_h |F(\mathbf{h})|^2 \exp(2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{u}). \tag{13}$$

L'énergie électrostatique. — Examinons maintenant l'expression de l'énergie électrostatique totale W_t :

$$W_t = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{x})\,\rho(\mathbf{x}+\mathbf{u})}{u}\,dv(\mathbf{x})\,dv(\mathbf{u})$$
$$= \frac{1}{2}\int \frac{P(\mathbf{u})}{u}\,dv(\mathbf{u}). \tag{14}$$

En nous servant de l'expression (13), on a (¹)

$$W_t = \frac{1}{2\pi V}\sum_h \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2}. \tag{15}$$

On sait que cette somme est divergente. Il est facile d'en voir la raison grâce à la relation (12). En effet, $P(\mathbf{u})$ se compose de deux termes :

$$P(\mathbf{u}) = \sum_{i\neq j} q_i q_j\, \delta(\mathbf{u}-\mathbf{r}_{ij}) + \sum_i q_i^2\, \delta(\mathbf{u}), \tag{16}$$

dont le premier fournit [en vertu de (14) et (2)], l'énergie électrostatique d'interaction W_i (17) que nous cherchons à évaluer

$$W_i = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \tag{17}$$

Le deuxième terme fournit l'énergie propre ou self-énergie W_s *infinie* qu'il faudrait retrancher de W_t (15) pour obtenir W_i.

Principe de la méthode et plan. — Notre méthode est basée sur la remarque suivante, qui résulte de théorèmes d'électrostatique bien connus.

« Si l'on remplace une distribution de charges ponctuelles q_j situées aux points $\mathbf{r}_j$ par des charges étendues dans l'espace et de densités σ_j, l'énergie d'interaction W_i reste inchangée à condition que les fonctions σ_j soient sphérosymétriques autour des points $\mathbf{r}_j$, quelles n'empiètent pas et que $\int \sigma_j\, dv = q_j$ ».

Par un choix convenable des fonctions σ_j, nous obtiendrons des développements en série convergente de l'énergie électrostatique totale W_t dont il suffira de retrancher la « self-énergie » W_s, cette fois finie, pour obtenir l'énergie d'interaction W_i cherchée.

Nous traitons ensuite le cas où il y a empiètement des charges.

(¹) *Voir* Appendice (1°).

L'énergie électrostatique totale. — Remplaçons dans $\rho(\mathbf{x})$ (3) les fonctions de Dirac par des fonctions sphérosymétriques $\sigma(\mathbf{x}-\mathbf{r}_j)$ normalisées

$$\int \sigma(\mathbf{x})\,dv(\mathbf{x}) = 1. \tag{18}$$

On obtient ainsi une série $\rho'(\mathbf{x})$ (19) qui peut encore être considérée, grâce à (2), comme étant le produit de composition (20) de $\rho(\mathbf{x})$ (3) avec $\sigma(\mathbf{x})$:

$$\rho'(\mathbf{x}) = \sum q_j\, \sigma(\mathbf{x}-\mathbf{r}_j), \tag{19}$$
$$= \int \rho(\mathbf{x}-\mathbf{y})\,\sigma(\mathbf{y})\,dv(\mathbf{y}). \tag{20}$$

Si $\varphi(\mathbf{h})$ est la transformée de Fourier de $\sigma(\mathbf{x})$:

$$\varphi(\mathbf{h}) = \int \sigma(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{x})\,dv(\mathbf{x})$$
$$= 2\int_0^\infty x\,\sigma(x)\frac{\sin(2\pi h)}{h}\,dx \tag{21}$$

le développement en série de Fourier de $\rho'(\mathbf{x})$ (19) sera, en vertu d'une remarque faite plus haut (p. 500) :

$$\rho'(\mathbf{x}) = V^{-1}\sum_h F(\mathbf{h})\,\varphi(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{x}). \tag{22}$$

Les expressions correspondantes de la fonction de Patterson $P'(\mathbf{u})$, produit de composition de $\rho'(\mathbf{x})$ avec $\rho'(\mathbf{x})$ et de l'énergie électrostatique totale W'_t du système en résultent aisément. On trouve

$$P'(\mathbf{u}) = V^{-1}\sum |F(\mathbf{h})|^2\, |\varphi(\mathbf{h})|^2 \exp(2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{u}), \tag{23}$$

$$W'_t = \frac{1}{2\pi V}\sum \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2}\,|\varphi(h)|^2. \tag{24}$$

La self-énergie et l'énergie d'interaction. — Soit $p(\mathbf{u})$ le produit de composition (25) de $\sigma(\mathbf{x})$ avec $\sigma(\mathbf{x})$. $p(\mathbf{u})$ est normée et sphérosymétrique comme $\sigma(\mathbf{x})$ (26). Si, en particulier, $\sigma(\mathbf{x})$ ne diffère de zéro qu'à l'intérieur de la sphère de rayon R, $p(\mathbf{u})$ sera différent de zéro à l'intérieur de la sphère de rayon $2R$. Pour que les charges de la répartition ρ' (19) n'empiètent pas, il faut que $2R$ soit inférieur à la plus petite distance $\mathbf{r}_{ij}$ entre charges :

$$p(\mathbf{u}) = \int \sigma(\mathbf{x}+\mathbf{u})\,\sigma(\mathbf{x})\,dv(\mathbf{x}), \tag{25}$$

$$\int p(\mathbf{u})\,dv(\mathbf{u}) = \left[\int \sigma(\mathbf{x})\,dv(\mathbf{x})\right]^2 = 1. \tag{26}$$

La fonction de Patterson $P'(\mathbf{u})$ (23) peut encore se mettre sous la forme suivante, analogue à (16) :

$$P'(\mathbf{u}) = \sum_i q_i^2\, p(\mathbf{u}) + \sum_{i\neq j} q_i q_j\, p(\mathbf{u}-\mathbf{r}_{ij}). \tag{27}$$

La première somme donne lieu à l'énergie propre ou self-énergie

$$W'_s = \frac{1}{2}\sum_i q_i^2 \int \frac{p(\mathbf{u})}{u}\,\mathrm{d}v(\mathbf{u})$$
$$= 2\pi \sum q_i^2 \int_0^\infty p(u)\,u\,\mathrm{d}u. \qquad (28)$$

La deuxième somme donne lieu à l'énergie d'interaction W'_i :

$$W'_i = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} q_i q_j \int \frac{p(\mathbf{u}-\mathbf{r}_{ij})}{u}\,\mathrm{d}v(\mathbf{u}), \qquad (29)$$

qui peut encore se mettre sous la forme générale [2]

$$W'_i = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\left[4\pi\int_0^{r_{ij}} u^2 p(u)\,\mathrm{d}u + 4\pi\int_0^\infty u r_{ij}\,p(u)\,\mathrm{d}u\right] \qquad (30)$$

ou, en vertu de la condition de normalisation (26) :

$$W'_i = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\left[1 - 4\pi\int_{r_{ij}}^\infty (u - r_{ij})\,u\,p(u)\,\mathrm{d}u\right]. \qquad (31)$$

On vérifie aisément que W'_i (31) se réduit à l'expression W_i (17) si les charges n'empiètent pas [car alors $p(u) \equiv 0$ pour $u > r_{ij}$].

La transformée de Fourier de $\sigma(x)$ étant $\varphi(h)$, celle de $p(u)$ sera $|\varphi(h)|^2$. Nous donnons encore les expressions de W'_s et W'_i au moyen de la fonction $\varphi(h)$. On a les relations [3] équivalentes à (29) et (31) :

$$W'_i = \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(h)|^2\,\frac{\sin(2\pi h r_{ij})}{2\pi h}\,\mathrm{d}h, \qquad (32)$$

d'où, en faisant tendre r_{ij} vers zéro,

$$W'_s = \sum q_i^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(h)|^2\,\mathrm{d}h. \qquad (33)$$

L'énergie électrostatique totale W'_t étant donnée par le développement convergent (24), il est aisé d'exprimer W'_i soit à l'aide de (24) et (28) :

$$W'_i = \frac{1}{2\pi V}\sum_h \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2}|\varphi(h)|^2 - 2\pi\int_0^\infty u\,p(u)\,\mathrm{d}u \sum_j q_j^2, \qquad (34)$$

soit à l'aide de (24) et (33) :

$$W'_i = \frac{1}{2\pi V}\sum_h \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2}|\varphi(h)|^2 - \int_{-\infty}^\infty |\varphi(h)|^2\,\mathrm{d}h \sum_j q_j^2. \qquad (35)$$

[2] Appendice (2°).
[3] Appendice (3°).

On utilisera (34) ou (35) suivant la commodité de l'intégrale. On peut remarquer que, sous la forme (35), l'énergie électrostatique W'_i d'un réseau est la différence de deux termes, chacun positif, dont le premier dépend de la structure, le deuxième en étant indépendant. Cette forme peut être avantageuse pour la comparaison de modèles de structures, le premier terme étant minimum pour le modèle le plus stable.

Résumons ici les conditions d'ailleurs très larges auxquelles est assujettie la fonction $\varphi(h)$ pour que W'_i [(34), (35)] représente rigoureusement l'énergie d'interaction électrostatique du système de charges ponctuelles.

1° $\varphi(0) = 1$ (condition de normalisation);

2° $\varphi(h)$ est à carré sommable;

3° la transformée de Fourier de $|\varphi(h)|^2$ ne doit pas s'étendre au delà d'une sphère de rayon égal à la plus petite distance entre charges.

Ajoutons enfin que si $|\varphi(h)|^2$ est une fonction décroissante, on peut obtenir des séries plus rapidement convergentes en lui substituant une puissance supérieure, par exemple $|\varphi(h)|^{2n}$, laquelle doit évidemment satisfaire à la condition 3° ci-dessus.

Une variante se rapprochant davantage de la réalité physique consisterait à donner, à chaque ion j, le rayon qu'il possède dans la structure et à introduire autant de fonctions σ_j et φ_j différentes. Le lecteur construira lui-même aisément les expressions correspondantes qui, cependant, pour le calcul numérique, semblent moins avantageuses que celles à une fonction σ ou φ unique.

Exemple d'une série. — Pour fixer les idées, considérons le cas particulièrement simple où la densité $\sigma(\mathbf{x})$ est constante à l'intérieur d'une sphère de rayon R et nulle partout ailleurs, $2R$ étant inférieur à la plus petite distance interatomique

$$\sigma(\mathbf{x})\begin{cases} = C & \text{pour } |\mathbf{x}| \leq R, \\ = 0 & \text{pour } |\mathbf{x}| > R; \end{cases} \qquad (36)$$

où

$$C = \frac{3}{4\pi R^3}. \qquad (37)$$

Dans les traités d'Électricité, l'expression de l'énergie propre d'une sphère uniformément chargée $W_s = q^2 \frac{5R^3}{3}$ est déduite de la théorie du potentiel. Il est cependant particulièrement instructif de retrouver cette expression par la méthode du texte, car la fonction $p(\mathbf{u})$ est ici susceptible d'une interprétation géométrique simple. Considérons, en effet, deux sphères initialement confondues et déplaçons l'une par rapport à l'autre d'un vecteur $\mathbf{u}$. Au facteur C^2 près, $p(\mathbf{u})$ produit de composition de $\sigma(\mathbf{x})$ (36)

avec $\sigma(\mathbf{x})$ est égal au volume commun aux deux sphères, lequel est le double du volume

$$v = \pi H^2 \left(R - \frac{1}{3} H\right)$$

d'un segment sphérique de hauteur $H = R - \frac{u}{2}$. On a

$$p(u) = 2C^2 v = \frac{2\pi C^2}{3}\left[2R^3 - \frac{3}{2}uR^2 + \frac{u^3}{8}\right]. \quad (38)$$

On vérifie aisément que $p(u)$ est normée et que l'énergie propre est

$$W'_s = 2\pi \int_0^{2R} u\,p(u)\,du \sum_j q_j^2 = \frac{3}{5R}\sum_j q_j^2. \quad (39)$$

C. Q. F. D.

La transformée de Fourier $\varphi(h)$ de $\sigma(x)$ est d'après un calcul facile,

$$\varphi(h) = 3\,\frac{\sin\alpha - \alpha\cos\alpha}{\alpha^3}, \qquad \text{où} \quad \alpha = 2\pi h R. \quad (40)$$

Finalement, l'énergie électrostatique d'un réseau ionique sera, grâce à (34),

$$W_i = \frac{18\pi R^2}{V}\sum_h |F(\mathbf{h})|^2 \frac{(\sin\alpha - \alpha\cos\alpha)^2}{\alpha^8} - \frac{3}{5R}\sum_j q_j^2. \quad (41)$$

Nous illustrons la marche des calculs par l'exemple de la structure de $NaCl^+$ dont la maille cubique à faces centrées, d'arête a, contient quatre Na^+ et quatre Cl^-. Les Na^+ se trouvent en (0, 0, 0); $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$; $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$; $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ et les sites des Cl^- s'en déduisent par la translation $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. Le facteur de structure est, compte tenu de (6) et de (11) égal à

$$\begin{aligned} F(\mathbf{h}) = q\,&[1 - \exp\pi i(h_1 + h_2 + h_3)] \\ &\times [1 + \exp\pi i(h_2 + h_3) \\ &\quad + \exp\pi i(h_3 + h_1) + \exp\pi i(h_1 + h_2)], \end{aligned}$$

où

$$q = e \qquad (e \text{ charge de l'électron}).$$

La première parenthèse ne diffère de zéro que pour $h_1 + h_2 + h_3$ impair. La deuxième parenthèse ne diffère de zéro que pour h_1, h_2, h_3 de même parité. Finalement,

$$F(\mathbf{h}) \begin{cases} = 8e & \text{pour } h_1, h_2, h_3 \text{ impairs}, \\ = 0 & \text{partout ailleurs}. \end{cases}$$

La plus grande valeur que l'on puisse donner à R est $R = \frac{a}{4}$, la plus petite distance Na–Cl étant $\frac{a}{2}$. La série (41) prend alors la forme

$$W_i = \frac{e^2}{a}\left[72\pi \sum_{h_j\,\text{impair}} \left(\frac{pg^2}{\alpha^4}\right) - 19,2\right],$$

où l'on a noté

$$\alpha = 2\pi h R \qquad \text{et} \qquad g = \frac{-\sin\alpha + \alpha\cos\alpha}{\alpha^2},$$

la fonction g, dérivée de $\frac{\sin\alpha}{\alpha}$, se trouvant dans des tables [2], p est la multiplicité des plans (h_1, h_2, h_3); c'est ici le nombre de plans ayant, de par la symétrie de réseau, même valeur de $|\mathbf{h}|^2$ et $|F(\mathbf{h})|^2$ [ainsi $p(111) = 8$, les plans (111), $(\bar{1}11)$ $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, étant équivalents].

Le tableau fournit les approximations successives de l'énergie W_i par maille en fonction du nombre de termes utilisés et, à titre de comparaison, les valeurs obtenues par la méthode de Ewald [1].

La convergence initiale de la série (41) est telle que le premier terme correspondant au plan (111) fournit déjà l'énergie électrostatique de la maille de NaCl à 1 pour 100 près. La convergence finale est probablement meilleure dans la série de Ewald (*voir* plus loin).

Nombre de termes.	Indices des plans.	$-W'_i$ en unités $\frac{e^2}{a}$.	$-W'$ (Ewald).
1.........	(111)	14,1596	15,5247
2.........	(113)	14,0464	14,1043
3.........	(133)	14,0154	13,9931
4.........	(115)(333)	14,0111	13,9797
5.........	(135)	13,9940	13,9770

La valeur généralement admise de W_i est $13,9808\,\frac{e^2}{a}$, la constante de Madelung étant

$$M = \frac{13,9808}{8} = 1,7476.$$

La correction d'empiètement. — Remplaçons les charges ponctuelles par des densités continues sphérosymétriques et disparaissant à l'infini, s'étendant donc dans tout l'espace. Il y a alors « empiètement » et de toute évidence les expressions (34), (35) de l'énergie d'interaction W'_i ne seront que des approximations de l'énergie W_i (17) de la distribution ponctuelle. Il est toutefois possible d'évaluer l'erreur commise. Raisonnons directement sur les fonctions $p(u)$, sphérosymétriques comme $\sigma(x)$. Nous choisirons pour $p(u)$ une fonction rapidement décroissante, normalisée et dépendant d'un paramètre K de telle sorte que $p(u)$ tende vers une fonction de Dirac lorsque $K \to \infty$.

Avant de généraliser, envisageons l'exemple particulier suivant, où

$$p(u) = K^3 \exp(-\pi K^2 u^2), \quad (42)$$

K a les dimensions d'une longueur réciproque.

La transformée de Fourier de $p(u)$ est encore une fonction de Gauss :

$$|\varphi(h)|^2 = \exp\left(\frac{-\pi h^2}{K^2}\right). \quad (43)$$

L'énergie d'interaction de cette répartition de charges est, d'après (35),

$$W'_{i1} = \frac{1}{2\pi V}\sum_h \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2}\exp\left(\frac{-\pi h^2}{K^2}\right) - K\sum_j q_j^2. \quad (44)$$

D'autre part, l'énergie d'interaction, évaluée d'après (31) ou (32), peut se mettre sous la forme

$$W'_{i1} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{K\sqrt{\pi}r_{ij}}\exp(-\lambda^2)\,d\lambda\right]. \quad (45)$$

On remarque que W'_{i1} tend vers la valeur correcte W_i (17) lorsque K tend vers l'infini. En d'autres termes, l'erreur par rapport à W_i est donnée par

$$\left.\begin{aligned} W'_{i2} &= \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\left[1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{K\sqrt{\pi}r_{ij}}\exp(-\lambda^2)\,d\lambda\right],\\ &= \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}ERFC(\sqrt{\pi}K r_{ij}),\end{aligned}\right\} \quad (46)$$

où *ERFC* est la fonction d'erreur complémentaire de Gauss.

Dès lors, il est facile de généraliser et de représenter l'énergie électrostatique W_i (17) de charges ponctuelles comme la somme de deux séries

$$W_i = W_{i1} + W_{i2}, \quad (47)$$

la première étant l'énergie d'interaction W'_i (34), (35) du système de charges étendues dans l'espace, la deuxième série W_{i2} représentant, en vertu de (31) et (32), la correction d'empiètement

$$W_{i2} = \frac{1}{2}\sum\frac{q_i q_j}{r_{ij}}4\pi\int_{-\infty}^{\infty}(u-r_{ij})\,u p(u)\,du, \quad (48)$$

$$= \frac{1}{2}\sum\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\left[1-2\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi(h)|^2\frac{\sin(2\pi h r_{ij})}{2\pi h}dh\right]. \quad (49)$$

De l'énergie électrostatique W_i on passe au potentiel $V(\mathbf{r}_j)$ au point $\mathbf{r}_j$, porteur de la charge q_j en différentiant W_i par rapport à q_j :

$$V(\mathbf{r}_j) = \frac{\partial W_i}{\partial q_j}. \quad (50)$$

On reconnaît alors aisément que les relations (44) et (46) sont rigoureusement équivalentes aux formules des potentiels de Ewald qui, à un léger changement de notations près, s'écrivent

$$V_1(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{\pi V}\sum\frac{S_j}{h^2}\exp\left(\frac{-\pi h^2}{K^2}\right) - 2Kq_j, \quad (51)$$

$$V_2(\mathbf{x}_j) = \sum_i\frac{q_i}{x_{ij}}ERFC(\bar{\pi}K x_{ij}), \quad (52)$$

où

$$S_j = \sum_k q_k\exp[2\pi i\mathbf{h}.(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j)] \quad (53)$$

est encore un facteur de structure analogue à $F(\mathbf{h})$ (6), à la différence près que l'origine est ici rapportée à l'atome en $\mathbf{x}_j$.

En résumé, la première formule de Ewald représente le potentiel d'interaction d'un système de charges dont la densité est une fonction de Gauss. La deuxième formule de Ewald représente la correction d'empiètement de ces charges, qui ne remplacent pas correctement des charges ponctuelles.

Pour être complet, les formules générales sont :

$$V_1(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{\pi V}\sum\frac{S_j}{h^2}|\varphi(h)|^2 - 4\pi q_j\int^{\infty} u\,p(u)\,du, \quad (54)$$

$$V_2(\mathbf{r}_j) = \sum\frac{q_i}{r_{ij}}4\pi\int_{r_{ij}}^{\infty}(u-r_{ij})\,u\,p(u)\,du, \quad (55)$$

où, évidemment, $V_2(\mathbf{r}_j) = 0$ lorsque les charges n'empiètent pas sur $\mathbf{r}_j$. Un tel exemple est fourni par le cas traité page 502, où

$$V(\mathbf{r}_j) = \frac{36\pi R^2}{V}\sum S_j\frac{(\sin\alpha - \alpha\cos\alpha)^2}{\alpha^8} - \frac{6}{5R}q_j; \quad (56)$$

$$\alpha = 2\pi h R; \qquad 2R < r_{ij}.$$

Dans la pratique, on choisira le paramètre K, dont dépend la correction d'empiètement V_2 ou W_{i2}, de telle façon qu'elle devienne négligeable. Si, par exemple, dans le cas de NaCl, d'ailleurs traité par Ewald, on fait

$$r_{ij} = \frac{a}{2} \qquad \text{et} \quad K = \frac{2\sqrt{\pi}}{a},$$

la fonction $ERFC(\pi)$ est égale à 0,00001 et la série W'_i (44) seule fournit l'énergie électrostatique à 0,1 pour 100 près (*voir* tableau p. 502).

Remarquons que dans la représentation de W_i par deux séries, la fonction $\varphi(h)$ n'est soumise qu'à deux conditions qui sont $|\varphi(0)|^2 = 1$ et $\varphi(h)$ est à carré sommable.

Une application intéressante. — Nous sommes maintenant en mesure de résoudre très simplement le problème suivant (problème de sommation finie). Supposons que l'on arrête la sommation de la série divergente W_i (15) au terme pour lequel le vecteur réciproque atteint la valeur h_0. Quelle correction faudrait-il ajouter à W_i pour obtenir l'énergie d'interaction W_i ?

Mathématiquement, la « sommation finie » revient à multiplier chaque $|F(h)|^2$ par une fonction $|\varphi(h)|^2$ égale à l'unité pour $h < h_0$ et nulle partout ailleurs. Cette fonction $\varphi(h)$ remplit les conditions citées plus haut. Nous pouvons donc immédiatement écrire l'énergie électrostatique W_i comme somme des deux expressions suivantes [en vertu de (35) et (48)] :

$$W_{1i} = \frac{1}{2\pi V}\sum_{h<h_0}\frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2} - 2h_0\sum q_i^2, \quad (57)$$

$$W_{2i} = \frac{1}{2}\sum\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\left(1-\frac{2}{\pi}\int_0^{2\pi h_0 r_{ij}}\frac{\sin u}{u}du\right). \quad (58)$$

La sommation finie revient encore à remplacer les charges ponctuelles par des charges de densité

$$\sigma(x) = 4\pi \frac{\sin\beta - \beta\cos\beta}{\beta^3}, \qquad \text{où} \quad \beta = 2\pi h_0 x. \quad (59)$$

La fonction sinus intégrale, figurant dans (58), ne converge que très lentement vers $\frac{\pi}{2}$. Il est alors indispensable de tenir compte à la fois de W_{1i} et de W_{2i}. L'emploi de séries telles que (41) ou (44), (46), rapidement convergentes, constitue donc un progrès incontestable.

Remarque sur le choix de p (u). — On peut encore adopter un point de vue « mixte » qui consisterait à considérer, d'une part des charges étendues dans l'espace et, d'autre part, des charges ponctuelles et à évaluer l'énergie d'interaction comme étant produite par l'action des premières sur les dernières. Cela revient à substituer, dans les formules donnant W_i, les fonctions $\varphi(h)$ et $\sigma(x)$ à $|\varphi(h)|^2$ et $p(u)$ respectivement. Nous n'étudions pas ce cas.

Potentiel en dehors des atomes. — Le potentiel au point $\mathbf{r}_p$ se trouvant en dehors des charges q_j est

$$V(\mathbf{r}_p) = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_p|} = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \,\mathrm{d}v(\mathbf{r}), \quad (60)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité (3). Le développement de Fourier (4), substitué dans (60), fournit alors, compte tenu de

$$\int \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \,\mathrm{d}v(\mathbf{r}) = \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{r}_p)}{\pi h^2},$$

le développement en série

$$V(\mathbf{r}_p) = \frac{1}{\pi V} \sum_h \frac{S_p}{h^2}, \quad (61)$$

où S_p a la signification d'un facteur de structure (53), l'origine étant en $\mathbf{r}_p$. Les raisonnements qui, plus haut, nous ont conduit à des séries rapidement convergentes peuvent être répétés mot à mot.

1° On peut remplacer les charges ponctuelles en $\mathbf{r}_j$ par des répartitions de densité τ_j, à symétrie sphérique autour de $\mathbf{r}_j$ et n'empiétant pas sur $\mathbf{r}_p$. Si $\Psi(h)$ est la transformée de Fourier de $\tau(x)$ le potentiel en $\mathbf{r}_p$ sera

$$V_1(\mathbf{r}_p) = \frac{1}{\pi V} \sum_n \frac{S_p}{h^2} \Psi(h). \quad (62)$$

On peut prendre pour $\Psi(h)$ la fonction $\varphi(h)$ (40) du texte, en y posant $R < r_{1p}$ ou encore la fonction $|\varphi(h)|^2$ (40) en y posant $2R < r_{1p}$ où $\mathbf{r}_1$ est le point le plus rapproché de $\mathbf{r}_p$.

2° S'il y a empiètement des charges sur $\mathbf{r}_p$, il faudra ajouter une correction

$$V_2(\mathbf{r}_p) = \sum_j \frac{q_j}{r_{jp}} 4\pi \int_{r_{jp}}^{\infty} (u - r_{jp})\tau(u)\,\mathrm{d}u, \quad (63)$$

$$= \sum_j \frac{q_j}{r_{jp}} \left[1 - 2\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(h) \frac{\sin(2\pi h r_{jp})}{2\pi h} \,\mathrm{d}h\right]. \quad (64)$$

Lorsque les densités sont des fonctions de Gauss (formules de Ewald), les potentiels ont la forme (52) et (51) sans le terme $-2Kq_j$.

Résumé et conclusions. — 1° En substituant aux charges ponctuelles d'un réseau des charges continues n'empiétant pas, on peut représenter l'énergie d'interaction électrostatique du réseau par une seule série [formules générales (34) ou (35); exemple pratique (41)].

2° Lorsque les charges continues empiètent, l'énergie électrostatique d'interaction est la somme de *deux* séries [formules générales (34) + (48) ou (35) + (49); exemple pratique (44) + (46)].

Des raisonnements analogues sont valables pour les potentiels. Les séries de potentiel de Ewald (51) + (52) correspondent au cas 2°.

APPENDICE.

1° *Valeur de*

$$I_1 = \int \frac{\exp(2\pi i \mathbf{h}.\mathbf{u})}{u} \,\mathrm{d}v(\mathbf{u}).$$

On prend $\mathbf{h}$ comme axe polaire,

$$I_1 = 2\pi \int \exp(2\pi i h u \cos\Theta) \sin\Theta \,\mathrm{d}\Theta\, u \,\mathrm{d}u$$

$$= 4\pi \int_0^{\infty} \frac{\sin 2\pi h u}{2\pi h u} \,\mathrm{d}u = \frac{1}{\pi h^2}.$$

2° *Valeur de*

$$I_2 = \int \frac{p(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij})}{u} \,\mathrm{d}v(\mathbf{u}).$$

On pose $\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{w}$ et l'on prend $\mathbf{r}_{ij}$ comme axe polaire,

$$I_2 = \int \frac{p(\mathbf{w})}{|\mathbf{w} + \mathbf{r}_{ij}|} \,\mathrm{d}v(\mathbf{w}).$$

On pose $\cos\Theta = z$. L'intégration sur z fait apparaître la quantité

$$\Delta = \left| (w^2 + r_{ij}^2 + 2 w r_{ij} z)^{\frac{1}{2}} \right|_{z=-1}^{z=+1}$$

$$= \begin{cases} (w + r_{ij}) - (r_{ij} - w) = 2w & \text{pour } w < r_{ij}, \\ (w + r_{ij}) - (w - r_{ij}) = 2r_{ij} & \text{pour } w > r_{ij}, \end{cases}$$

d'où, finalement,

$$I_2 = \frac{2\pi}{r_{ij}} \left[\int_0^{r_{ij}} w^2 p(w) \,\mathrm{d}w + \int_{r_{ij}}^{\infty} r_{ij} w\, p(w) \,\mathrm{d}w \right].$$

3° *Valeur de*

$$I_3 = \int \frac{p(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{u}} \, \mathrm{d}v(\mathbf{u}).$$

Tenant compte de ce que $|\varphi(h)|^2$ est la transformée de Fourier de $p(u)$, on a aussi

$$I_3 = \int \mathrm{d}v(\mathbf{h}) \, |\varphi(h)|^2 \int \mathrm{d}v(\mathbf{u}) \, \frac{\exp[2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij})]}{u},$$

d'où, en vertu de 1° :

$$I_3 = \int |\varphi(h)|^2 \frac{\exp(-2\pi i \, \mathbf{h}.\mathbf{r}_{ij})}{\pi h^2} \, \mathrm{d}v(\mathbf{h}).$$

Prenant $\mathbf{r}_{ij}$ comme axe polaire, on trouve

$$I_3 = \frac{1}{\pi r_{ij}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(h)|^2 \frac{\sin 2\pi h r_{ij}}{h} \, \mathrm{d}h.$$

Manuscrit reçu le 27 mai 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] EWALD P. P. — *Ann. Physik*, 1921, **64**, 253.

[2] *The Annals of the Computation Laboratory of Harvard University*, 1949, vol. **22**.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 13, NOVEMBRE 1952, PAGE 505

LARGEUR DES RAIES SPECTRALES ET STRUCTURE HYPERFINE DANS LES SPECTRES DE RAYONS X

Par DANIEL CURIE,

Laboratoire de Luminescence (P. C. B.), Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Dans des expériences récentes, Frilley, Gokhale et Valadarès ont constaté l'absence d'un effet de structure hyperfine (élargissement des raies K sous l'action du moment magnétique nucléaire) que la théorie prévoyait être d'un ordre de grandeur observable.

Nous donnons ici une possibilité d'explication de ce résultat, en montrant que la théorie usuelle de la largeur des raies spectrales n'est pas valable dans le cas où des photons de même fréquence peuvent être émis par deux niveaux, distincts, mais dont la distance est inférieure à leur largeur.

La différence avec les résultats classiques sur la forme des raies se manifeste sous deux aspects simultanés :

1° doublement des largeurs des raies;

2° déformation de ces raies, laquelle peut atteindre un tel degré que, si la distance des deux niveaux reste suffisamment faible, leur séparation n'entraîne pas la séparation des raies correspondantes, en désaccord apparent avec la relation $E = h\nu$.

Ces phénomènes sont liés à l'existence de deux électrons sur la couche K et ne peuvent s'interpréter que si l'on considère les transitions subies par l'atome dans son ensemble; on ne les aurait pas rencontrés dans le modèle simplifié des spectres X quasi hydrogénoïdes.

Introduction. — Fermi [1], puis Breit [2], ayant étudié théoriquement la décomposition hyperfine des niveaux K, L, etc. ont montré que le niveau K se résout en deux sous-niveaux dont la séparation $\Delta E = h\,\Delta\nu$ (1) est 6 à 8 fois plus grande que celle des sous-niveaux provenant du niveau L_1, elle-même légèrement supérieure à celle des sous-niveaux résultant de la décomposition des autres niveaux L. Chacune des deux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ devrait donc être constituée par deux groupes de raies, distants de $\Delta\nu$.

Récemment, Gokhale, Frilley et Valadarès [3], [4] ont cherché à observer cet effet expérimentalement. Ils ont étudié les largeurs naturelles des raies K des éléments compris entre Rb et Sn : on devrait constater une anomalie pour les éléments de spin I et de moment magnétique μ particulièrement élevés. Ainsi, pour le niobium $\left(Z = 41,\ I = \frac{9}{2},\ \mu = 6{,}17\right)$, cas pour lequel la séparation est la plus élevée parmi

(1) Qui a pour expression (Breit) :

$$\Delta E = 1{,}04 \left(\frac{Z}{100}\right)^3 \left(I + \frac{1}{2}\right) \frac{\mu}{I} (2\rho^2 - \rho)^{-1} \, \mathrm{eV},$$

où μ est exprimé en magnétons nucléaires, I en unités $\frac{h}{2\pi}$ et

$$\rho = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}, \qquad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}.$$

L'expression obtenue par Fermi, antérieure à celle de Breit, en diffère par l'absence de la correction relativiste introduite par ce dernier, constituée par le terme en ρ et de l'ordre de 15 pour 100 pour Nb.

tous les éléments étudiés, le calcul fournit, d'après Breit, une séparation ΔE des sous-niveaux K qui, exprimée en longueurs d'onde, correspond à 0,025 U. X. (1 U. X. = 10^{-3} Å). Cette valeur étant plus petite que la largeur des raies K, qui pour le niobium est de l'ordre de 0,27 U. X., les deux groupes de raies ne peuvent être séparés, mais on devrait s'attendre à observer un élargissement anormal des raies K pour cet élément : cet élargissement serait égal à 0,025 U. X., soit donc 9 pour 100 de la largeur de la raie.

Or, l'expérience a fourni une variation régulière de la largeur des raies avec le nombre atomique Z (*fig.* 1) et les points correspondant aux éléments de I et μ élevés se répartissent sur cette courbe, alors qu'ils devraient être situés notablement au-dessus.

D'après cette courbe, la précision des expériences semble être, du moins sur les valeurs relatives des

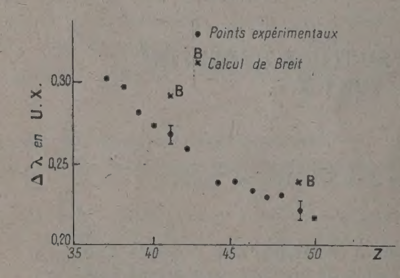


Fig. 1. — Largeurs naturelles $\Delta\lambda$ des raies $K\alpha_1$ des éléments compris entre Rb et Sn (d'après Gokhale).

différentes largeurs, de l'ordre de 3 pour 100 : si l'élargissement attendu existait, il aurait pu être mis en évidence.

Comme on ne voit guère la possibilité d'incriminer la théorie de la séparation des niveaux par effet de structure hyperfine, maintes fois vérifiée par ailleurs (dans le domaine optique), j'avais été amené dans une Note récente [5] à rechercher une explication dans la voie suivante : *la séparation des deux sous-niveaux K n'entraînerait pas la séparation des raies correspondantes.*

Dans cet article, on trouvera un développement et une généralisation des calculs esquissés dans cette Note, ainsi que quelques autres résultats qui permettent de mieux comprendre l'origine et le sens des résultats obtenus.

1. L'idée émise ci-dessus semble d'abord en contradiction avec la formule de Bohr qui fait correspondre à une séparation $\Delta E = h\,\Delta\nu$ des niveaux une séparation $\Delta\nu$ des raies. Mais il faut remarquer qu'ici, *les deux niveaux émetteurs sont séparés par une distance inférieure à leur largeur*; or, c'est une idée déjà émise par Pauli [6] et Weisskopf [7] en 1930, que des phénomènes en désaccord avec la théorie usuelle de la largeur des raies peuvent se produire dans le cas où des photons de même fréquence sont émis au cours de transitions distinctes; ces phénomènes peuvent être attribués à une sorte de *résonance* entre ces transitions.

Ainsi, Weisskopf et Wigner, après avoir établi la théorie quantique des raies spectrales [7], avaient étudié le cas de l'oscillateur harmonique, dans lequel les niveaux sont équidistants et montré que l'on

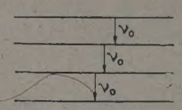


Fig. 2. — Schéma des niveaux de l'oscillateur harmonique.

échappait aux conclusions usuelles [8] : on trouve, en effet, en ce cas, que, si les raies gardent la forme classique autour de l'unique fréquence de Bohr, ν_0, la largeur des raies ne s'obtient pas comme à l'habitude en sommant les largeurs des niveaux initial et final, elles ont toutes la largeur du premier niveau excité. Mais le cas de l'oscillateur harmonique ne se rencontre pas dans les spectres d'émission des atomes réels.

Le problème rencontré ici est tout différent : au lieu d'une résonance exacte entre des transitions successives d'un même système, nous avons une résonance approchée entre deux raies susceptibles d'être émises simultanément par des atomes différents. Mais là aussi on peut s'attendre à ce que la théorie usuelle des raies spectrales ne soit pas valable et nous allons voir qu'il en est bien, en général, ainsi.

2. Considérons donc, dans un atome, les deux sous-niveaux *émetteurs* K_1 et K_2 (*voir* § 9), distants de $\Delta E = h\,\Delta\nu$ et dérivant du niveau K par effet de structure hyperfine, ainsi que le niveau L

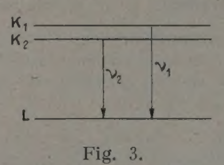


Fig. 3.

(L_{III} pour $K\alpha_1$, L_{II} pour $K\alpha_2$) situé plus bas. Soient ν_1 et ν_2 les fréquences des deux raies émises d'après Bohr.

La théorie des perturbations (considérant la possibilité d'émission de lumière par un atome excité comme une perturbation entraînant l'existence de transitions entre les différents états de cet atome) fournit un système d'équations différentielles entre les amplitudes de probabilité de ces différents états; nous désignerons ces dernières par $b_{K_i 0}$ (atome émetteur dans l'état K_i sans avoir émis de photon) et $b_{L 1_\rho}$ (atome tombé dans l'état L après émission d'un photon de fréquence ν_ρ). ν_ρ est voisine des ν_i

mais légèrement différente du fait de la largeur non nulle des niveaux émetteurs.

La forme de la raie émise sera donnée par les $|b_{L1\rho}(t=\infty)|^2$.

On écrit ainsi le système suivant :

$$\dot{b}_{K_i\rho} = \frac{2\pi i}{h}\sum_{\rho} H_{K_i0,L1\rho}\, b_{L1\rho}(t)\, e^{-2\pi i(\nu_i-\nu_\rho)t}, \qquad (1)$$

$$\dot{b}_{L1\rho} = \frac{2\pi i}{h}\sum_{i} H_{L1\rho,K_i0}\, b_{K_i0}(t)\, e^{2\pi i(\nu_i-\nu_\rho)t}, \qquad (2)$$

($i = 1, 2$). Les H sont les éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction système électronique-rayonnement; ils régissent les probabilités de transition. On en connaît l'expression générale à partir des fonctions d'onde des différents états de l'atome [9] (*voir* (15), § 4), mais on ne peut les calculer réellement ici du fait de la dégénérescence, négligée ici, du niveau L; dans une théorie rigoureuse, il conviendrait de distinguer entre les transitions faisant intervenir les différents sous-niveaux L et d'introduire dans le système d'équations ci-dessus, une sommation supplémentaire sur ces sous-niveaux. Les développements auxquels on est alors conduit seront esquissés plus loin (§ 8).

Nous négligerons donc d'abord, pour simplifier, la structure, et aussi la largeur, du niveau L traité comme niveau d'arrivée unique. Mais il nous faut alors considérer les H comme des paramètres posés *a priori*.

On remarquera que dans les équations (1) on n'a pas écrit de terme correspondant à une transition qui aurait lieu entre les deux niveaux K_1 et K_2. Une telle transition est effectivement interdite, ces niveaux étant tous deux de nombre quantique orbital nul (transition 0 — 0).

Les équations (1) et (2) ont même forme que celles que l'on rencontre dans la théorie quantique usuelle, avec cette différence que l'*équation* (2) *possède deux termes, traduisant que le même photon* $h\nu_\rho$ *peut être émis au cours de l'une des deux transitions* $K_1 \rightarrow L$ et $K_2 \rightarrow L$. C'est de l'introduction de ces deux termes, due à la grande proximité des niveaux K_1 et K_2, que provient l'écart à la théorie classique.

Notons que dans le cas de l'oscillateur harmonique, les équations aux amplitudes de probabilité sont, au contraire, les mêmes que dans le cas général; mais comme le même photon a pu être émis au cours de l'une quelconque des différentes transitions successives, la probabilité d'émission de ce photon n'est plus le carré du module d'un seul b, mais celui d'une somme de b. Il se produit alors des « interférences de probabilités » et de là vient la modification à la théorie classique.

Revenons au système (1), (2); la résolution s'en effectue, si l'on admet qu'initialement l'atome est excité au niveau K_1 ou K_2, avec la même probabilité pour chacun de ces niveaux, en cherchant des solutions de la forme

$$b_{K_i0}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\, e^{-\gamma_i t}. \qquad (3)$$

La substitution dans l'équation (2) fournit $b_{L1\rho}$, puis, remontant aux deux équations (1), on a la valeur des γ_i. La répartition $J(\nu)$ de l'intensité dans la raie émise est alors donnée par

$$J(\nu)\,d\nu = \sum_{\nu_\rho=\nu}^{\nu+d\nu} |b_{L1\rho}(t=\infty)|^2. \qquad (4)$$

C'est ainsi que l'on opère dans la théorie usuelle.

Les résultats que l'on obtiendrait si celle-ci était valable seraient les suivants : les γ_i seraient des constantes, $2\gamma_i$ étant la probabilité de transition

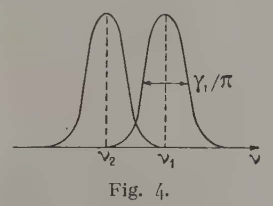


Fig. 4.

du niveau K_i vers le niveau L. Et l'on aurait deux raies $J_1(\nu)$ et $J_2(\nu)$, de forme classique :

$$J_i(\nu)\,d\nu = \frac{\text{const.}}{4\pi^2(\nu_i-\nu)^2+\gamma_i^2},$$

soit donc autour des fréquences respectives ν_1 et ν_2 avec les largeurs $\frac{\gamma_i}{\pi}$ (*fig.* 4). D'où, *grosso modo*, une raie élargie de $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$.

D'après une formule bien connue, les probabilités P_i de transition $K_i \rightarrow L$ s'expriment par

$$P_i = \frac{4\pi^2}{h}\,|H_{K_i0,L1\rho}|^2\,\rho(h\nu_i), \qquad (5)$$

ρ étant la densité des photons susceptibles d'être émis; γ_i serait alors égal à $\frac{P_i}{2}$.

En réalité, il s'introduit dans les calculs, non seulement les deux probabilités P_1 et P_2, mais aussi

$$P_{12} = \frac{4\pi^2}{h}\,H_{K_10,L1\rho}\,H_{L1\rho,K_20}\,\rho(h\nu), \qquad (6)$$

et ce n'est que si P_{12} est nul que l'on retrouve les résultats classiques. Sinon les résultats dépendent aussi de P_{12}. Ce paramètre n'a d'ailleurs pas de signification physique aussi immédiate que les probabilités de transition P_1 et P_2.

3. Dans les paragraphes suivants, on trouvera les grandes lignes du développement des calculs. Nous

poserons pour l'instant, d'une manière plus générale que (3), une solution de la forme

$$b_{K_i 0}(t) = \alpha_i \, e^{-\gamma_i t}, \tag{7}$$

où *nous considérons* γ_i *comme une fonction du temps* (finie à l'origine) à déterminer et les α_i comme les amplitudes complexes initiales, vérifiant par conséquent

$$|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 = 1.$$

Substituant dans (2) et intégrant par rapport au temps, comme indiqué plus haut, il vient

$$b_{L1\rho}(t) = \frac{2\pi i}{h} \sum_{I=1,2} \alpha_I H_{L1\rho, K_I 0} \int_0^t e^{-\gamma_I t} \, e^{2\pi i(\nu_I - \nu_\rho)t} \, dt,$$

puis revenant à (1), les deux équations aux γ_i $(i = 1, 2)$ [2] :

$$\alpha_i (e^{-\gamma_i t})^{\cdot} = -\frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{I=1,2} \alpha_I \sum_\rho H_{K_i 0, L1\rho} H_{L1\rho, K_I 0} \, e^{-2\pi i(\nu_i - \nu_\rho)t} \times \int_0^t e^{-\gamma_I t} \, e^{2\pi i(\nu_I - \nu_\rho)t} \, dt. \tag{8}$$

Dans la théorie usuelle on rencontre de telles expressions; mais comme les γ sont alors des constantes, on peut écrire immédiatement l'expression de l'intégrale en t qui figure dans (8); on remarque ensuite que celle-ci ne prend de valeur notable que pour ν_ρ voisin de ν_I; ce qui permet de remplacer la sommation sur ρ par une intégration en ν_ρ prise de $-\infty$ à $+\infty$, intégrale dont l'évaluation est classique (par la méthode des résidus). Les γ sont alors déterminés par une équation algébrique.

Ici, les γ_i sont contenus dans un système d'équations intégrodifférentielles, puisque apparaissant simultanément sous le signe : différenciation par rapport au temps et sous le signe $\sum_\rho \int \ldots dt$.

Quoique ne pouvant pas actuellement calculer l'intégrale en dt, qui renferme la fonction inconnue, nous pouvons toujours admettre qu'elle n'existe qu'au voisinage des ν_i (les calculs étant poussés jusqu'au bout, on constatera que les $b_{K_i 0}$ se présentent sous forme d'une somme de deux exponentielles sur lesquelles on peut vérifier ce point). Il est alors possible de remplacer la $\sum_\rho$ par une intégrale; mais, au préalable, sortons-en :

$$\frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{\nu_\rho = \nu}^{\nu + d\nu} H_{K_i 0, L1\rho} H_{L1\rho, K_I 0} = P_{iI} \, d\nu,$$

où les P sont définis par (5) et (6), P_{ii} à deux indices identiques y étant notés simplement P_i. Ceci ramène (8) à la forme un peu simplifiée

$$\alpha_i (e^{-\gamma_i t})^{\cdot} = -\sum_I \alpha_I P_{iI} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\pi i(\nu_i - \nu)t} \, d\nu \times \int_0^t e^{-\gamma_I t} \, e^{2\pi i(\nu_I - \nu)t} \, dt. \tag{9}$$

Il semblerait qu'il y ait ambiguïté sur la fréquence (ν_1 ou ν_2) à laquelle il convient de calculer P_{12}; mais ceci est, en réalité, sans importance, puisque les H varient peu avec la fréquence; on peut, par exemple, évaluer les P à la fréquence moyenne $\nu_0 = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$.

Nous avons alors utilisé l'artifice de calcul décrit ci-dessous :

L'expression contenue au second membre de (9) n'est pas une intégrale double sur ν et t; mais on peut s'y ramener en désignant, par exemple, t par τ sous le signe d'intégration par rapport au temps et par x en dehors de ce signe; on ne se souviendra

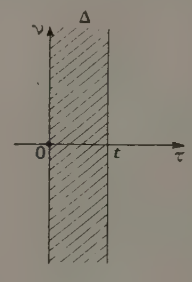


Fig. 5.

que $x = t$ que dans le résultat final. Il vient alors l'intégrale double

$$\iint_\Delta e^{-2\pi i(\nu_i - \nu)x} \, e^{-\gamma_I \tau} \, e^{-2\pi i(\nu_I - \nu)\tau} \, d\nu \, d\tau$$

à évaluer dans le domaine Δ représenté sur la figure 5.

Échangeant l'ordre des intégrations, on a d'abord à calculer

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i(x-\tau)\nu} \, d\nu = \delta(x - \tau),$$

puis une expression de la forme

$$\int_0^t f(\tau) \, \delta(x - \tau) \, d\tau. \tag{10}$$

Cet artifice permet ainsi, utilisant les propriétés connues de la fonction δ de Dirac, d'évaluer l'intégrale contenue dans (9), quoique celle-ci renferme une fonction inconnue γ. Si x était en dehors de l'intervalle $(0, t)$, l'expression (10) serait nulle;

[2] Le signe ( )˙ signifie, comme à l'accoutumée : dérivation par rapport au temps. L'indice i courant dans la sommation, a été désigné par I.

si x était dans cet intervalle, elle serait égale à $f(x)$. Ici, x est situé exactement à la limite t de l'intervalle d'intégration; ce cas n'est pas étudié, à notre connaissance, dans la littérature, mais il nous semble justifié, d'après la propriété de parité de la fonction δ, de poser

$$\int_0^t f(\tau)\,\delta(t-\tau)\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2} f(t). \tag{11}$$

Explicitant $f(\tau)$, il nous vient, au lieu du système intégrodifférentiel (9), le système simplement différentiel

$$\alpha_i(\mathrm{e}^{-\gamma_i t})^{\cdot} = -\sum_l \alpha_l \Gamma_{il}\, \mathrm{e}^{-\gamma_l t}\, \mathrm{e}^{-2\pi i(\nu_i-\nu_l)t}, \tag{12}$$

où l'on a posé

$$\Gamma_{il} = \frac{1}{2} P_{il} \tag{13}$$

le facteur $\frac{1}{2}$ provenant de celui contenu dans (11); en particulier, $\Gamma_{11}\,(\equiv \Gamma_1)$ et $\Gamma_{22}\,(\equiv \Gamma_2)$ sont les valeurs qu'auraient eu respectivement γ_1 et γ_2 si la théorie usuelle était restée valable (*voir* paragraphe précédent).

N. B. — A titre de vérification, en particulier de (11), on peut aisément évaluer directement le second membre de (9) par intégration directe en y supposant un instant les γ constants et l'on retrouve ainsi le second membre de (12).

4. Écrivons explicitement (12) sous la forme

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1(\gamma_1 t)^{\cdot} &= \alpha_1\Gamma_1 + \alpha_2\Gamma_{12}\,\mathrm{e}^{(\gamma_1-\gamma_2)t}\,\mathrm{e}^{-2\pi i\Delta\nu t},\\ \alpha_2(\gamma_2 t)^{\cdot} &= \alpha_2\Gamma_2 + \alpha_1\Gamma_{21}\,\mathrm{e}^{(\gamma_2-\gamma_1)t}\,\mathrm{e}^{+2\pi i\Delta\nu t}, \end{aligned}\right\} \tag{12 b}$$

Nous obtenons ici le résultat annoncé au paragraphe 2 : si $\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = 0$, les γ_i sont des constantes égales aux Γ_i définis par (5) et (13); mais si le paramètre P_{12}, défini « à cheval sur les deux niveaux » K_1 et K_2 par l'expression (6) n'est pas nul, les γ_i doivent nécessairement dépendre du temps comme nous l'avons supposé dans le paragraphe précédent.

Ainsi, en général, *on ne saurait définir une « vie » (que l'on suppose toujours implicitement être une constante déterminée) de chacun des deux niveaux très rapprochés K_1 et K_2.*

Le système (12 *b*) ne renferme, en réalité, que trois paramètres réellement différents, on a, en effet, en faisant intervenir l'hermiticité

$$H_{K_i0,\,L1\rho} = H^*_{L1\rho,\,K_i0},$$

d'où résulte

$$\Gamma_{12} = \Gamma^*_{21}, \tag{14}$$

tandis que Γ_1 et Γ_2 sont réels. Notons d'ailleurs que Γ_{12} vérifie (inégalité de Schwartz) :

$$|\Gamma_{12}|^2 \leqq \Gamma_1\Gamma_2.$$

L'interprétation de cette inégalité s'effectue aisément d'après un calcul de Weisskopf ([8], p. 25), qui, lors de son étude de l'oscillateur harmonique, avait déjà rencontré des expressions de la forme (6). Partant de l'expression de l'hamiltonien à l'approximation dipolaire [9] :

$$H_{K_i0,\,L1\rho} = \frac{\mathrm{e}}{m}\sqrt{\frac{h}{\nu_\rho}}\left(\vec{A}_\rho\cdot\vec{P}_{K_iL}\right), \tag{15}$$

où $\vec{A}_\rho$ est le potentiel vecteur là où est l'atome et $\vec{P}_{K_iL}$ le vecteur associé à l'impulsion totale de l'atome $\vec{p}$:

$$\vec{P}_{K_iL} = \int \psi^*_{K_i}\vec{p}\,\psi_L\,\mathrm{d}\tau, \tag{16}$$

on trouve que Γ_1, Γ_2 et Γ_{12} sont respectivement égaux, au facteur numérique $\frac{8\pi^2\mathrm{e}^2}{3m^2hc^3}$ près, au carré de la longueur de $\vec{P}_{K_1L}$, de $\vec{P}_{K_2L}$ et au produit scalaire $\vec{P}_{K_1L}\cdot\vec{P}_{K_2L}$. D'où suit l'inégalité ci-dessus.

Le système (12 *b*) se résout aisément, du moins en principe, en multipliant la première équation par α_2, la seconde par α_1 et soustrayant, ce qui fournit une équation du premier ordre en $\gamma_1 - \gamma_2$ que l'on résout tout d'abord; il est d'ailleurs indiqué, par la forme des expressions obtenues, de poser

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \Gamma_1 - \Gamma_2 + \varphi(t)$$

et de prendre $y = \mathrm{e}^{\varphi t}$ comme inconnue. Mais il vient alors une équation de Riccati, ce que, comme il est bien connu, l'on ne sait pas intégrer en général. Cependant, il se trouve que si l'on effectue alors le changement de variable classique $y = -\frac{z}{\mu}$ où μ est le coefficient du terme du second degré en y [3], l'équation en z obtenue est, après simplifications, à coefficients constants :

$$-\dot{z} = z^2 + (\Gamma_2 - \Gamma_1 + 2\pi i\,\Delta\nu)z - |\Gamma_{12}|^2.$$

Des quadratures élémentaires suffisent alors pour calculer z, puis $\gamma_1 - \gamma_2$, que l'on substitue successivement dans les deux équations (12 *b*); des quadratures également élémentaires fournissent alors séparément γ_1 et γ_2. La condition que les produits $\gamma_i t$ soient nuls pour $t = 0$ suffit à déterminer toutes les constantes introduites par ces diverses intégrations.

[3] Effectué généralement pour ramener l'équation de Riccati à une équation linéaire du second ordre.

Après des calculs comme on le voit assez laborieux, il vient

$$\left.\begin{aligned}\gamma_1 t &= \frac{\Gamma_1+\Gamma_2}{2}t + \pi i \Delta\nu t \\ &\quad + \log \frac{2A}{\left(a+\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\Gamma_{12}\right)e^{-At}-\left(b+\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\Gamma_{12}\right)e^{+At}}, \\ \gamma_2 t &= \frac{\Gamma_1+\Gamma_2}{2}t - \pi i \Delta\nu t \\ &\quad + \log \frac{2A}{\left(a-\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\Gamma_{21}\right)e^{+At}-\left(b+\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\Gamma_{21}\right)e^{-At}};\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

où a et b sont les racines du trinome en z ci-dessus :

$$\binom{a}{b} = \frac{\Gamma_1-\Gamma_2}{2} - \pi i \Delta\nu \pm A,$$

$$A = \frac{1}{2}[(\Gamma_2-\Gamma_1+2\pi i \Delta\nu)^2 + 4|\Gamma_{12}|^2]^{\frac{1}{2}},$$

d'où, en définitive, *les expressions des amplitudes de probabilité des deux niveaux* K_1 *et* K_2 :

$$b_{K_i0}(t) = \frac{\alpha_i a + \alpha_j \Gamma_{ij}}{2A} e^{-\frac{\Gamma_1+\Gamma_2}{2}t} e^{\mp \pi i \Delta\nu t} e^{\mp At} - \frac{\alpha_j b \pm a_j \Gamma_{ij}}{2A} e^{-\frac{\Gamma_1+\Gamma_2}{2}t} e^{\mp \pi i \Delta\nu t} e^{\pm At} \quad (18)$$

($i = 1, 2$), j est le second indice, différent de i; le signe supérieur est à utiliser pour $i = 1$ et le signe inférieur pour $i = 2$.

L'amplitude de probabilité $b_{L1\rho}(t)$ s'obtient alors immédiatement par l'intégration de l'équation (2) et la forme de la raie s'en déduit par (4). Nous n'écrirons ici que la forme (plus simple que dans le cas général) que l'on peut donner aux résultats dans le cas particulier que nous allons considérer maintenant.

5. **Cas où** $P_1 = P_2 = P_{12}$. — L'hypothèse $P_1 = P_2$ (nous désignerons par P la valeur commune de ces deux paramètres et par $\Gamma = \frac{P}{2}$ la valeur correspondante des Γ_i) signifie que *les probabilités de transition des deux sous-niveaux* K_1 *et* K_2 *vers le niveau* L *sont égales.*

D'après les règles de sommation de Burger et Dorgelo [10], ces probabilités sont dans le rapport des poids statistiques de ces deux niveaux, soient $2F+1$, où le nombre quantique F (moment cinétique total du système noyau + électron K) a pour valeur $I \pm \frac{1}{2}$. Donc ce rapport

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{I}{I+1}$$

est, en réalité, légèrement différent de l'unité $\left(\frac{9}{11}\text{ pour le niobium pour lequel } I = \frac{9}{2}\right)$, mais, d'autant plus voisin de 1 que l'élément considéré a un grand spin I, ce qui est précisément le cas des éléments qui nous intéressent ici comme seuls capables de présenter une structure hyperfine décelable.

Cette hypothèse simplifie l'expression des racines a et b et en particulier de l'exposant A :

$$A = \sqrt{\Gamma^2 - \pi^2 \Delta\nu^2}. \quad (19)$$

La justification de la seconde hypothèse, $P_{12} = P$, apparaîtra dans ce qui suit.

De plus, nous revenons aux conditions initiales particulières exposées en (3) :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Il vient alors, d'après (18) :

$$\begin{aligned}b_{K_i0}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{2A}e^{-\Gamma t}e^{\mp \pi i \Delta\nu t} \\ &\times \{(A - \pi i \Delta\nu \pm \Gamma)e^{\mp At} \\ &\quad + (A + \pi i \Delta\nu \mp \Gamma)e^{\pm At}\}.\end{aligned} \quad (20)$$

L'expression de $b_{L1\rho}$ subit des simplifications supplémentaires dues à l'égalité

$$H_{K_10,\,L1\rho} = H_{K_20,\,L1\rho}$$

(notés $= H$). Cette égalité est, en effet, nécessaire pour que l'inégalité de Schwartz entre les Γ (*cf.* paragraphe précédent) devienne l'égalité supposée ici. Si d'ailleurs on se reporte à l'interprétation géométrique qui en a été donnée, on voit que l'on a posé l'égalité des carrés des longueurs des deux vecteurs $\vec{P}_{K_iL}$ et de leur produit scalaire, ce qui en implique l'identité

$$\vec{P}_{K_1L} = \vec{P}_{K_2L},$$

d'où résulte, d'après (15), l'identité des hamiltoniens H eux-mêmes.

Cette identité est évidemment à relier à la non-dégénérescence spatiale du niveau K. Elle serait évidente si l'on négligeait l'influence du spin sur les fonctions d'onde atomiques, mais ceci n'est évidemment pas satisfaisant et nous préférons la considérer comme vérifiée *a posteriori*, l'hypothèse $P_{12} = P$ qui en découle étant elle-même vérifiée par ses conséquences (doublage des probabilités de transition, *voir* paragraphe suivant).

Il convient, par ailleurs, de rappeler que la définition (16) des vecteurs P néglige la dégénérescence du niveau L, comme il est indiqué au paragraphe 2.

On obtient alors la formule très simple

$$b_{L1\rho}(t=\infty) = \frac{1}{h\sqrt{2}}\frac{H}{A}\left[\frac{\Gamma+A}{2\pi(\nu_0-\nu_\rho)+i(\Gamma-A)} - \frac{\Gamma-A}{2\pi(\nu_0-\nu_\rho)-i(\Gamma-A)}\right], \quad (21)$$

où ν_0 est la fréquence moyenne $\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$.

Lors du calcul des modules, il convient évidemment de distinguer deux cas, suivant que A, défini par (19), est réel ou imaginaire. Mais l'on parvient dans les deux cas à la même expression de $|b|^2$, expression à laquelle on peut donner une forme simple en utilisant des identités de la forme (celle-ci s'appliquant au cas A réel) :

$$\left.\begin{array}{l}[x^2+(\Gamma+A)^2][x^2+(\Gamma-A)^2] \\ \quad =[x^2-\pi^2\Delta\nu^2]^2+4\Gamma^2x^2, \\ \quad x=2\pi(\nu_0-\nu_\rho)\end{array}\right\} \qquad (22)$$

Ainsi

$$|b_{L1\rho}(t=\infty)|^2 = \frac{2|H|^2}{\hbar^2}\frac{4\pi^2(\nu_0-\nu_\rho)^2}{[4\pi^2(\nu_0-\nu_\rho)^2-\pi^2\Delta\nu^2]^2+4\Gamma^2 4\pi^2(\nu_0-\nu_\rho)^2}, \qquad (23)$$

La forme de la raie émise en résulte par (4) :

$$J(\nu)\,d\nu=\sum_{\nu_\rho=\nu}^{\nu+d\nu}|b_{L1\rho}(t=\infty)|^2.$$

En se rappelant que

$$\frac{1}{\hbar^2}\sum_{\nu_\rho=\nu}^{\nu+d\nu}|H|^2=P\,d\nu=2\Gamma\,d\nu$$

il vient, en définitive,

$$J(\nu)=4\Gamma\frac{4\pi^2(\nu_0-\nu)^2}{[4\pi^2(\nu_0-\nu)^2-\pi^2\Delta\nu^2]^2+4\Gamma^2 4\pi^2(\nu_0-\nu)^2}, \qquad (24)$$

où l'on a :

ν_0, fréquence moyenne des deux fréquences de Bohr susceptibles d'être émises;

$\Delta\nu$, écart entre ces deux fréquences;

Γ, valeur, donnée par (5), qu'auraient les constantes d'amortissement γ des amplitudes de probabilité si la théorie usuelle était valable.

On peut d'ailleurs donner au dénominateur une forme différente en utilisant l'identité (22).

On vérifie aisément que

$$\int_{-\infty}^{+\infty}J(\nu)\,d\nu=1.$$

6. **Discussion des résultats obtenus.** — Examinons d'abord le cas où $\Delta\nu$ est nul; l'expression alors obtenue

$$J(\nu)=\frac{4\Gamma}{4\pi^2(\nu_0-\nu)^2+4\Gamma^2}$$

définit une raie autour de la fréquence ν_0, de forme classique, mais *de largeur* $\frac{2\Gamma}{\pi}$ *double* de celle que l'on aurait attendue d'après la théorie usuelle.

On rejoint là un résultat connu : *les probabilités d'émission et, partant, les largeurs des raies K, sont doublées par l'existence des deux électrons sur la couche K.*

Ce fait est très surprenant [4] : en effet, dans les expressions d'Einstein des probabilités d'absorption et d'émission de photons, c'est la probabilité d'absorption qui est proportionnelle au poids statistique du niveau excité et non la probabilité d'émission qui, elle, renferme le poids du niveau fondamental. Mais on peut le rattacher aux règles de Burger et Dorgelo (*voir* ci-dessus), bien établies à la fois expérimentalement [10] par ces auteurs eux-mêmes, et théoriquement, à partir du principe de correspondance, par Ornstein et Burger, Kronig, Sommerfeld, etc. [11], [12], [13] : la probabilité d'émission par l'ensemble des deux niveaux K lorsqu'ils sont réunis (poids statistique double) doit être double de la probabilité d'émission par un seul de ces deux niveaux lorsqu'ils sont séparés.

La justification directe de ce doublage des probabilités de transition a été donnée par F. Perrin dans son Cours au Collège de France (1950-1951); elle repose sur l'expression des éléments de matrice du moment dipolaire électrique total de l'atome utilisant les fonctions d'onde antisymétrisées du système de deux électrons; si $u_n(i)$ est la fonction d'onde spatiale décrivant l'électron i dans l'état n, le système des deux électrons est décrit par une fonction spatiale de la forme $\frac{u_n(1)u_m(2)\pm u_n(2)u_m(1)}{\sqrt{2}}$ et non simplement par $u_n(1)\,u_m(2)$, sauf dans l'état fondamental, $u_K(1)\,u_K(2)$, où ceci représente la combinaison symétrique, la combinaison antisymétrique étant nulle. Nous renvoyons au Cours de F. Perrin pour le calcul complet, indiquant seulement que c'est à l'absence du facteur de normalisation $\frac{1}{\sqrt{2}}$ dans ce dernier cas que tient la multiplication par $\sqrt{2}$ de l'élément de matrice du moment dipolaire, d'où résulte la multiplication par 2 de la probabilité de transition. Ce raisonnement montre que le facteur 2 trouvé est bien lié à l'existence des deux électrons sur la couche K; il ne se présenterait pas dans un modèle d'atome à un seul électron; il ne se présenterait pas non plus dans le cas de raies d'une autre série que la série K.

F. Perrin signale d'ailleurs qu'il est naturel que les probabilités d'absorption K soient doublées par la présence des deux électrons K et que les probabilités d'émission doivent, dès lors, être aussi doublées, d'après la loi d'équiprobabilité des processus élémentaires en Cinétique statistique [14].

Les calculs ci-dessus permettent du reste de montrer qu'il n'y a pas, en réalité, contradiction entre ces résultats et les formules d'Einstein : ces formules renferment les poids statistiques comme indiqué ci-dessus et aussi un coefficient dont on a à prendre la moyenne sur toutes les transitions

[4] C'est là l'expression même employée par Burger et Dorgelo [10] : sehr merkwürdig.

possibles, de sorte que ces formules ne doivent être valables qu'en moyenne.

Or, il intervient, dans nos calculs, trois paramètres Γ : les longueurs des deux vecteurs $\vec{P}_{K_iL}$ et leur produit scalaire; c'est à ce dernier que tiennent

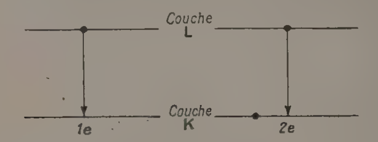


Fig. 6. — La probabilité de la même transition de la couche L vers la couche K est double dans le cas à deux électrons.

les désaccords envers les résultats classiques. Mais la valeur moyenne d'un produit scalaire est nulle, et nous avons vu qu'en ce cas il n'y a pas de tel désaccord. Le cas des raies de la série K est celui où ces deux vecteurs sont identiques et c'est alors que le désaccord est maximum.

Le cas opposé serait celui où les deux vecteurs $\vec{P}_{K_iL}$ seraient de même longueur et opposés; dans ce cas aussi, nous avons pu pousser les calculs jusqu'au bout. Lorsque $\Delta\nu$ est nul, on obtient une raie en δ : intensité nulle pour $\nu \neq \nu_0$, indéterminée pour $\nu = \nu_0$. Bien entendu, une telle raie ne peut être émise et, en fait, on constate que

$$|b_{K_10}(t)|^2 + |b_{K_20}(t)|^2 \equiv 1.$$

aussi grand que soit t.

7. Il y a, dans ce fait de retrouver le doublage des probabilités de transition, une preuve à l'appui de l'hypothèse faite $P_{12} = P$, donc de la validité de la formule donnant $J(\nu)$.

Considérons maintenant le cas où $\Delta\nu$ n'est pas nul, c'est-à-dire où il y a structure hyperfine.

Il s'ouvre alors un trou au centre de la raie : $J(\nu_0) = 0$. On voit mal la raison physique de son existence. Ce trou nul disparaît dès que les trois paramètres P ne sont plus égaux; et d'ailleurs, même en ce cas, $b_{L\nu_0}$ ne s'annule que pour $t = \infty$.

Le trou sépare deux raies dissymétriques dont les maxima se situent exactement aux fréquences de Bohr ν_1 et ν_2. Lorsque $\Delta\nu$ croît, il s'élargit, séparant les deux composantes qui, pour $\Delta\nu$ grand, deviennent deux raies symétriques de largeur $\frac{\Gamma}{\pi}$ moitié de celle de la raie obtenue initialement pour $\Delta\nu = 0$.

Tant que $\Delta\nu$ reste petit

$$\Delta\nu = \varepsilon\frac{2\Gamma}{\pi} \qquad (\varepsilon < 1),$$

la forme des bords extérieurs de la raie reste inaltérée; plus précisément, cette forme reste celle des raies classiques, l'*élargissement dû à la structure hyperfine étant du second ordre* (en ε^2) et non simplement égal à $\Delta\nu$. Le calcul montre, en effet, que l'ordonnée des maxima est $\frac{1}{\Gamma}$ quel que soit $\Delta\nu$, tandis que l'abscisse des points à demi-hauteur $\frac{1}{2\Gamma}$ est

$$|\nu_0 - \nu| = \frac{\Gamma}{\pi}\frac{\varepsilon^2}{1+\varepsilon^2}.$$

Ainsi, dans le cas du niobium, cas où la séparation des deux sous-niveaux K est la plus grande, on s'attendait à un élargissement $\Delta\nu$ égal à 9 pour 100 de la largeur totale de la raie. L'élargissement calculé ici est, en réalité, d'un facteur ε^2, où $\varepsilon = 0{,}09$, soit donc seulement de 1 pour 100, ce qui est, cette fois, inférieur aux erreurs d'expérience de l'ordre de 3 ou 4 pour 100.

D'autre part, la demi-largeur du trou central est également du second ordre et l'on conçoit que l'expérience ne puisse montrer son existence. Dans la figure 7, les abscisses sont considérablement exagérées pour montrer les déformations des raies; mais si l'on observe les profils des raies fournies par le microphotomètre, on voit que les profils fournis par les deux versants opposés du trou seraient confondus.

De plus, on a négligé la largeur du niveau L, qui n'est que de l'ordre du dixième de celle du niveau K, mais ceci est suffisant pour masquer le trou qui, en réalité, ne pourrait exister que lors de l'arrivée sur un niveau de largeur négligeable.

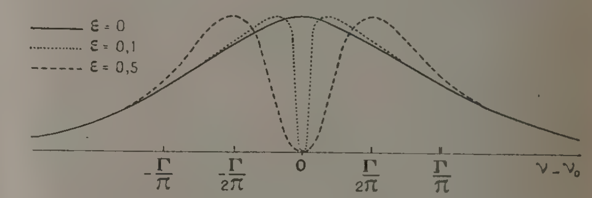


Fig. 7. — Séparation des composantes hyperfines pour $\Delta\nu$ croissant.

$\frac{\Gamma}{\pi}$ est la largeur attendue d'après la théorie classique et $\frac{2\Gamma}{\pi}$ celle de la raie observée. Dans la réalité, la raie est « empâtée » par la largeur additionnelle du niveau L.

8. **Remarques**. — A. *Vie des niveaux K.* — La probabilité de présence sur le niveau K_i, $|b_{K_i0}(t)|^2$, décroît avec le temps en $\exp(-4\Gamma t)$ si $\Delta\nu$ est nul.

Lorsque $\Delta\nu$ n'est pas nul, on constate que la décroissance s'effectue de moins en moins vite, au début sensiblement encore en $\exp(-4\Gamma t)$ et à la fin en $\exp[-2(\Gamma - A)t]$, ce second terme ayant un coefficient nul lorsque $\Delta\nu = 0$.

B. *Questions de phase.* — Dans les calculs de Weisskopf [7], [8] et aussi dans Heitler [9], on

néglige la question des phases, posant égale à 1, et non à $e^{i\delta}$, l'amplitude de probabilité au temps zéro de l'état initial (qui est alors unique). Cela est permis, car $e^{i\delta}$ reste en facteur dans toutes les équations écrites et, finalement, s'élimine lors du calcul des modules aboutissant à la forme de la raie.

Ici intervient le déphasage φ entre les amplitudes des deux états initiaux possibles; posons

$$\alpha_i = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\delta_i}$$

et

$$2\delta = \delta_1 + \delta_2, \qquad 2\varphi = \delta_1 - \delta_2.$$

Le calcul, fait toujours dans l'hypothèse $P_1 = P_2 = P_{12}$, donne

$$b_{L1\rho}(t=\infty) = -\frac{1}{\hbar\sqrt{2}}\frac{H}{A} 2A\, e^{i\delta} \frac{2\pi(\nu_0-\nu_\rho)\cos\varphi - i\pi\,\Delta\nu\,\sin\varphi}{\left\{\begin{array}{l}[2\pi(\nu_0-\nu_\rho)+i(\Gamma+A)] \\ \quad\times[2\pi(\nu_0-\nu_\rho)+i(\Gamma-A)]\end{array}\right\}}.$$

On voit que δ s'élimine, mais non φ :

$$J(\nu) = 4\Gamma\frac{4\pi^2(\nu_0-\nu)^2\cos^2\varphi + \pi^2\,\Delta\nu^2\sin^2\varphi}{[4\pi^2(\nu_0-\nu)^2 - \pi^2\Delta\nu^2]^2 + 4\Gamma^2 4\pi^2(\nu_0-\nu)^2}.$$

Mais un tel résultat n'est pas acceptable. En se bornant pour simplifier au cas $\Delta\nu = 0$, on a, en effet, immédiatement :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J(\nu)\,d\nu = \cos^2\varphi$$

et non 1, ce qui signifierait que le niveau K resterait indéfiniment excité :

$$|b_{K_i0}(\infty)|^2 = \frac{1}{2}\sin^2\varphi \qquad (i = 1, 2).$$

Comme les phases des fonctions d'onde sont dépourvues de sens physique, il est délicat de conclure, surtout sans étude préalable du mécanisme d'excitation des atomes avant l'émission du spectre X. *A priori*, l'on peut admettre, si les deux niveaux K_i sont suffisamment rapprochés, que les probabilités d'excitation sur ces deux états sont égales $\left(\frac{1}{2}\right)$ avec des phases initiales réparties au hasard, comme on le ferait s'ils étaient confondus, les deux états K_i étant alors les deux états de dégénérescence spatiale du niveau K. Il faut alors faire une moyenne sur les δ_i. La manière d'effectuer cette moyenne dépend toujours du problème qui se présente. Le résultat qui précède montre, qu'à moins d'accepter la conclusion, qui paraît inadmissible, que les atomes restent indéfiniment excités, cette moyenne doit revenir à prendre $\varphi = 0$ et l'on obtient alors les résultats décrits dans les paragraphes précédents.

C'est d'ailleurs précisément à l'absence de relation de phase entre les deux états K_1 et K_2, entraînant l'additivité des probabilités de transition et non des amplitudes, que tient le fait que la probabilité de transition à partir du niveau K (obtenu lorsque les deux états K_i sont confondus) est la somme des probabilités de transition à partir des deux niveaux K_i séparés, c'est-à-dire le doublage des probabilités de transition signalé ci-dessus.

Notons que la moyenne revenant à faire $\varphi = 0$ n'est ni une moyenne arithmétique sur l'amplitude de probabilité $b_{L1\rho}$, ni une moyenne sur la probabilité d'émission elle-même $J(\nu)$.

C. *Esquisse de la théorie rigoureuse.* — Dans ce qui précède, on a négligé, comme indiqué au paragraphe 2, la dégénérescence de spin du niveau L (double pour L_{II}, quadruple pour L_{III}) ainsi que la dégénérescence d'orientation du vecteur $\vec{F}$ (somme des spins du noyau et des électrons), introduite par la structure hyperfine elle-même; ainsi, les deux états K_i ont les poids respectifs I et $I+1$ (*cf.* § 5).

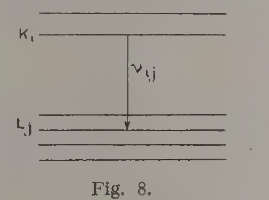


Fig. 8.

Même si ces différents états de dégénérescence correspondent à des niveaux d'énergie pratiquement confondus, il convient dans une théorie complète d'introduire leurs amplitudes de probabilité respectives, ainsi que les éléments de matrice de l'hamiltonien correspondant à toutes les transitions possibles entre eux. Seuls ceux-là peuvent être réellement calculés à partir des fonctions d'onde des différents états du système noyau + électrons.

Considérons donc le schéma général de la figure 8, constitué par n_i niveaux K_i et n_j niveaux L_j. On écrit avec des notations évidentes :

$$b_{K_i0} = \frac{2\pi i}{h}\sum_{j=1}^{n_j}\sum_{\rho} H_{K_i0,\,L_j1\rho}\, b_{L_j1\rho}(t)\, e^{-2\pi i(\nu_{ij}-\nu_\rho)t}$$
$$(i = 1, 2, \ldots, n_i)$$

$$b_{L_j1\rho} = \frac{2\pi i}{h}\sum_{i=1}^{n_i} H_{L_j1\rho,\,K_i0}\, b_{K_i0}(t)\, e^{+2\pi i(\nu_{ij}-\nu_\rho)t}$$
$$(j = 1, 2, \ldots, n_j).$$

Le système (1), (2), ainsi que le système considéré au paragraphe 9, sont des cas particuliers de celui-ci.

On a à chercher, par substitution, des solutions de la forme

$$b_{K_i0}(t) = \alpha_i\, e^{-\gamma_i t},$$
$$b_{L_j1\rho}(t) = 0 \qquad \text{pour} \quad t = 0,$$

Un calcul similaire à celui du paragraphe 4 donne, pour déterminer les γ_i :

$$-\alpha_i(e^{-\gamma_i t})^{\cdot} = \sum_{I=1}^{n_i} \sum_{j=1}^{n_j} \alpha_I \Gamma_{ijI}\, e^{-\gamma_I t}\, e^{-2\pi i(\nu_{ij}-\nu_{Ij})t},$$

où l'on a posé

$$P_{ijI} = \frac{4\pi^2}{h} H_{K_i0,\,L_j1\rho} H_{L_j1\rho,\,K0_I}\, \rho(h\nu)$$

(P_{iji} est la probabilité de transition, calculée pour un électron, de l'état K_i vers l'état L_j) et

$$\Gamma_{ijI} = \frac{1}{2} P_{ijI}.$$

On voit que l'on obtient un système d'équations différentielles de même forme que (12); si même on considère le cas $n_i = 2$ (deux niveaux K_1 et K_2, distants de $\Delta\nu$), on a

$$\nu_{1j} - \nu_{2j} = \Delta\nu,$$

quel que soit j, de sorte que l'on retombe exactement sur (12) en posant

$$\Gamma_{iI} = \sum_{j=1}^{n_j} \Gamma_{ijI}.$$

Ainsi, *les conclusions relatives aux* γ_i *sont alors exactement les mêmes que ci-dessus quel que soit le nombre des sous-niveaux* L_j *à considérer*, et, en particulier, leur dépendance du temps d'où résulte l'écart à la théorie classique lorsque $\Gamma_{12} = 0$.

On rapprochera cette insensibilité au nombre des niveaux d'arrivée des résultats du paragraphe suivant.

Mais le calcul effectif de la forme de la raie semble alors devenir en général inextricable, car, cette fois, l'égalité simplificatrice

$$H_{K_10,\,L_j1\rho} = H_{K_20,\,L_j1\rho}$$

n'est plus nécessitée par l'égalité des trois Γ_{iI}.

Donc, *le doublement des probabilités de transition lorsque* $\Delta\nu = 0$, *auquel est lié l'absence d'élargissement de la raie lorsque* $\Delta\nu$ *est petit, subsiste*; mais, n'étant pas actuellement parvenus à calculer effectivement les éléments de matrice $H_{K_i0,\,L_j1\rho}$, nous ne pouvons calculer la forme de la raie émise réellement par l'atome, qui diffère peut-être de celle obtenue lors du cas simple étudié dans les paragraphes précédents, où les calculs avaient pu être poussés jusqu'au bout. En particulier, le trou central pourrait ne plus apparaître ([5]). La détermination des éléments de matrice est, du moins, théoriquement possible, sur la base des relations (15).

([5]) On peut montrer que la condition nécessaire et suffisante d'apparition du trou central *nul* est précisément l'égalité

$$H_{K_10,\,L_j1\rho} = H_{K_20,\,L_j1\rho}.$$

Les niveaux L sont toujours traités comme de largeur nulle.

9. **Cas des niveaux d'arrivée différents.** — Soit maintenant L le niveau excité unique et K_i ($i = 1, 2$) les deux niveaux fondamentaux possibles.

Là aussi la possibilité d'émission du même photon $h\nu_\rho$ lors d'une quelconque des deux transitions ν_1 et ν_2 se traduit par l'existence d'un terme supplémentaire dans les équations fournies par la théorie des perturbations; celles-ci s'écrivent, en effet

$$\dot b_{L0} = \frac{2\pi i}{h} \sum_{i=1,2} \sum_{\rho} H_{L0,\,K_i1\rho}\, b_{K_i1\rho}\, e^{-2\pi i(\nu_i - \nu_\rho)t},$$

$$\dot b_{K_i1\rho} = \frac{2\pi i}{h} H_{K_i1\rho,\,L0}\, b_{L0}\, e^{+2\pi i(\nu_i - \nu_\rho)t}.$$

On recherche une solution de la forme

$$b_{L0}(t) = e^{-\Gamma t}$$

et, la probabilité d'émission du photon $h\nu_\rho$ étant

$$|b_{K_11\rho}|^2 + |b_{K_21\rho}|^2,$$

Fig. 9.

la forme de la raie est donnée par

$$J(\nu)\, d\nu = \sum_{\nu_\rho=\nu}^{\nu+d\nu} \{ |b_{K_11\rho}(\infty)|^2 + |b_{K_21\rho}(\infty)|^2 \}.$$

Le résultat est, qu'*ici, il n'y a pas de différence avec les résultats classiques.* Si les probabilités des deux transitions ν_i sont

$$2\Gamma_i = \frac{4\pi^2}{h} |H_{K_i1\rho,\,L0}|^2 \rho(h\nu_i),$$

on trouve

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$$

et

$$J(\nu) = \sum_{i=1,2} \frac{2\Gamma_i}{4\pi^2(\nu_i - \nu)^2 + \Gamma^2}.$$

La raison en est que les niveaux K_i, ici fondamentaux, ont une largeur nulle; de sorte que, même si leur distance est inférieure à la largeur de la raie émise, *il n'y a pas la superposition des niveaux* à laquelle tiennent les écarts signalés plus haut. Cette distance est simplement inférieure à la largeur d'un autre niveau situé très loin d'eux (L), ce qui ne saurait avoir de conséquences.

Notons qu'il y aurait changement de forme des raies si l'on devait poser

$$J(\nu)\, d\nu = \sum_{\nu_\rho=\nu}^{\nu+d\nu} |b_{K_11\rho}(\infty) + b_{K_21\rho}(\infty)|^2,$$

mais c'est bien l'expression donnée plus haut qu'il convient d'écrire, expression de la probabilité d'un état dégénéré pourvu que les fonctions de base soient orthogonales [15].

Ceci permet de reprendre, d'un point de vue nouveau, la discussion faite au paragraphe 6 sur la nécessité de considérer l'ensemble des électrons de l'atome.

Si l'on adopte le modèle élémentaire des spectres X, spectres à un électron, l'électron passant de la couche L sur la couche K pour l'émission d'une raie $K\alpha$, on est conduit au schéma de la figure 9 et l'on ne rend pas compte des phénomènes observés (absence de structure hyperfine).

Si, avec Condon et Shortley [16] on considère l'atome dans son ensemble, on dira que l'atome passe du « niveau K », c'est-à-dire un électron K éjecté de l'atome, au « niveau L », c'est-à-dire un électron L éjecté. Il s'agit naturellement, pour $K\alpha_2$, du niveau L_{II}, correspondant à un trou sur la couche $2\,{}^2P_{\frac{1}{2}}$, pour $K\alpha_1$ du niveau L_{III}, un trou sur la couche $2\,{}^2P_{\frac{3}{2}}$.

Cela revient au même, comme on sait, pour la prévision des fréquences des raies émises. Mais on est alors conduit au schéma de la figure 3 qui prévoit des raies élargies et déformées. On constate donc la nécessité, pour prévoir correctement les largeurs et les formes des raies spectrales, de *considérer les transitions subies par l'atome dans son ensemble.*

Dans le cas de l'atome hydrogénoïde, les deux façons de voir doivent évidemment être équivalentes. C'est bien le cas, le paramètre P_{12} étant alors nul dans le cas de la figure 3.

Pour terminer, signalons que l'on peut espérer observer de tels effets sur les raies spectrales ailleurs que dans le domaine des rayons X, par exemple dans le domaine du visible, soit en faisant encore appel à la structure hyperfine, soit en utilisant l'effet Zeeman. Ce qui précède est, en effet, indépendant de la cause qui provoque la séparation des niveaux émetteurs. Il s'agirait alors d'étudier l'effet Zeeman, non avec les champs usuellement utilisés, mais avec des champs assez faibles pour ne pas amener la séparation des raies composantes ([6]).

Je ne saurais manquer de remercier ici M. Weisskopf, Professeur d'échange à l'Université de Paris en 1950-1951 et MM. Frilley et Valadarès, de l'Institut du Radium; j'exprime d'autre part toute ma reconnaissance à MM. les Professeurs Francis Perrin et Louis de Broglie pour diverses suggestions qui m'ont été fort utiles.

Manuscrit reçu le 6 juin 1952.

([6]) En particulier, en se bornant à l'étude des raies, soit aboutissant, soit partant d'un niveau à séparation nulle (tels sont les niveaux à J nul et aussi ${}^4D_{\frac{2}{3}}$, ${}^5F_1$, ${}^6G_{\frac{2}{3}}$ à facteur de Landé nul), on aurait, suivant les cas, des schémas analogues à celui de la figure 3 ou à celui de la figure 9. Le doublement des probabilités de transition n'est, croyons-nous, à attendre que pour un niveau émetteur nS, mais un écart aux résultats classiques dont s'observer dès que Γ_{12} n'est plus nul.

La théorie complète dans le cas de l'effet Zeeman serait plus simple que dans celui de la structure hyperfine; pour l'effet Zeeman, il suffirait de considérer les états du système électronique seul avec la dégénérescence due au nombre quantique magnétique, tandis que lors de la structure hyperfine, la théorie rigoureuse nécessiterait la considération des états du système total noyau-cortège électronique, avec la dégénérescence supplémentaire due à $\vec{F}$. Toutefois, le calcul resterait plus complexe que celui effectué ici sur le schéma de la figure 3.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Fermi E. — *Z. Physik*, 1930, **60**, 320.
[2] Breit G. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1447.
[3] Gokhale B. G. — *Thèse*, Paris, 1950, 83.
[4] Frilley M., Gokhale B. G. et Valadarès M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1183.
[5] Curie D. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1351.
[6] Pauli W.. — *Geiger Scheel, Hand. Phys.*, **32**.
[7] Weisskopf V. et Wigner E. — *Z. Physik*, 1930, **63**, 34.
[8] Weisskopf V. et Wigner E. — *Z. Physik*, 1930, **65**, 18.
[9] Heitler W. — Quantum theory of radiation, Oxford, 1949, 95.
[10] Burger H. C. et Dorgelo H. B. — *Z. Physik*, 1924, **23**, 258.
[11] Ornstein L. S. et Burger H. C. — *Z. Physik*, 1924, **22**, 170 et 1924, **24**, 41.
[12] de L. Kronig R. — *Z. Physik*, 1925, **31**, 885 et 1925, **33**, 261.
[13] Sommerfeld A. et Hönl. — *Ber. Akad., Wiss.*, 1925, **9**, 141.
[14] Perrin F. — Mécanique Statistique quantique, Paris, 1939, p. 186 et 200.
[15] de Broglie L. — L'électron magnétique, Paris, 1934, 68.
[16] Condon E. U. et Shortley G. H. — Theory of Atomic spectra, Cambridge, 1935, 318.

L'INTERPRÉTATION QUANTITATIVE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Par J.-L. SOULÉ,

Laboratoire de Verneuil du Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.

Sommaire. — On étudie deux procédés pour l'interprétation quantitative de l'analyse thermique différentielle :

a. on démontre que la surface du pic est proportionnelle à la masse de minéral réactif contenue dans le creuset. On donne une formule absolue faisant intervenir une certaine température mesurable. Sous une autre forme, on met en évidence le rôle de la conductibilité de l'échantillon. On propose un montage pour éliminer ce rôle;

b. on étudie, par des considérations dimensionnelles, l'étalonnage nécessaire pour utiliser la hauteur du pic. Dans ce cas, il y a deux influences nouvelles : l'étalement de la transformation mise en jeu, les perturbations dues à la présence du couple.

Le choix d'une méthode dépendra du cas concret.

Introduction. — Depuis quelques années, divers auteurs se sont appliqués à rendre quantitative l'analyse thermique différentielle, en particulier pour le dosage du quartz. A l'occasion de la mise au point au Cerchar d'une telle méthode, la question s'est posée de fonder théoriquement l'interprétation des résultats. C'est l'étude mathématique entreprise à ce sujet qui fait l'objet de cette Note. On a cherché à la développer d'un point de vue suffisamment général pour qu'elle soit applicable au dosage thermique de tout autre corps.

Toute l'étude expérimentale correspondante a été réalisée par A. F. Boyer, Ingénieur au Cerchar, dont le travail est publié par ailleurs.

1. Surface du pic. — 1° *Critique d'une théorie précédente.* — Paul F. Kerr et J. L. Kulp [1] ont présenté une démonstration du fait que, toutes choses égales d'ailleurs, la surface du pic est proportionnelle à la quantité de minéral réactif contenue dans l'échantillon analysé. Cependant :

a. cette démonstration revient essentiellement à admettre comme point de départ que le flux de chaleur supplémentaire qui pénètre dans l'échantillon pendant sa modification, est proportionnel à chaque instant au décalage de température. Or, cette hypothèse est manifestement inexacte dans le cas où la transformation en chaque point est très rapide, car alors le flux entrant est maximum au moment où se transforme la couche extérieure de l'échantillon et, à ce moment, l'effet se fait encore à peine sentir sur la température du couple;

b. la formule obtenue est présentée comme une approximation, alors qu'on peut la démontrer rigoureusement;

c. il y a dans la formule une « constante géométrique » qui n'est pas explicitée et qui peut l'être.

Pour ces raisons, nous avons cherché une démonstration mieux fondée.

[1] *Amer. Mineral.*, 1948, **33**, nos 7-8, 387-419.

2° *Énoncé du problème.* — Un échantillon homogène est enfermé dans un creuset clos (de forme quelconque). La surface extérieure de l'échantillon est, à chaque instant, à la même température que le creuset, qui suit une loi de chauffe imposée (quelconque). On admet que la conductibilité de l'échantillon est constante (et n'est pas sensiblement modifiée par la transformation).

L'analyse thermique différentielle revient, en fait, à comparer la loi de température en un point de l'échantillon avec la loi fictive de température qui aurait existé si la chaleur spécifique avait été différente de la réalité dans un certain intervalle de température (en gardant une valeur constante).

3° *Démonstration de la formule fondamentale.* — Nous supposerons d'abord que la chaleur spécifique réelle ne devient jamais infinie et varie de façon continue.

Appelons θ la température réelle, θ' la température fictive de référence. En tout point de l'échantillon et à chaque instant, on peut écrire l'égalité de la chaleur entrée dans un volume élémentaire pendant dt et de la chaleur emmagasinée

$$\lambda\,\Delta\theta\,dt = dQ = \rho C\,d\theta$$

(Δ, laplacien; ρ, masse spécifique; λ, conductibilité; C, chaleur spécifique).

Pour l'échantillon fictif, on a de même

$$\lambda\,\Delta\theta'\,dt = dQ' = \rho C'\,d\theta'$$

(C', chaleur spécifique fictive).

Intégrons ces deux relations depuis l'instant initial t_0 (avant transformation) jusqu'à un instant t_1, où la transformation est partout terminée

$$\lambda\int_{t_0}^{t_1}\Delta\theta\,dt = \rho\int_{\theta_0}^{\theta_1} C\,d\theta,$$

$$\lambda\int_{t_0}^{t_1}\Delta\theta'\,dt = \rho\int_{\theta'_0}^{\theta'_1} C'\,d\theta'.$$

Les laplaciens étant continus, on peut intervertir

le signe Δ avec le signe d'intégration. Soustrayons les deux égalités précédentes

$$\lambda\Delta\int_{t_0}^{t_1}(\theta-\theta')\,dt=\rho\int_{\theta_0}^{\theta_1}C\,d\theta-\rho\int_{\theta'_0}^{\theta'_1}C'\,d\theta'.$$

On a

$$\theta_0=\theta'_0.$$

D'autre part,

$$\int_{\theta_0}^{\theta'_1}C'\,d\theta'=\int_{\theta_0}^{\theta'_1}C\,d\theta-L,$$

où L est la chaleur complète de transformation par unité de masse de l'échantillon, c'est-à-dire aL_0 (a, teneur en minéral réactif; L_0, chaleur latente du minéral pur). Donc le second membre vaut

$$\rho L+\rho\int_{\theta'_1}^{\theta_1}C\,d\theta.$$

Lorsque le temps t_1 augmente indéfiniment, la température θ'_1 dans l'échantillon fictif tend à rejoindre la température θ_1 de l'échantillon réel. Donc à la limite, on obtient

$$\lambda\Delta\int_{t_0}^{\infty}(\theta-\theta')\,dt=\rho L. \qquad (1)$$

Ainsi, la quantité $u=\int_{t_0}^{\infty}(\theta-\theta')\,dt$, qui dépend du point de l'échantillon considéré, satisfait dans tout le creuset à

$$\lambda\,\Delta u=\rho L \qquad (1')$$

(quantité constante d'après l'hypothèse d'homogénéité).

D'autre part, sur toute la frontière $\theta=\theta'$, donc $u=0$. Ces deux conditions déterminent entièrement u (problème de Poisson).

On retrouve une condition analogue à celle à laquelle satisfait la différence de température T entre un point de l'échantillon et la frontière, lorsque la loi de chauffe est à vitesse constante V et que l'échantillon est en régime permanent avec une chaleur spécifique constante C. On a, en effet,

$$\lambda\,\Delta T=\rho CV \quad \text{en tout point,}$$
$$T=0 \quad \text{à la frontière.}$$

En vertu de l'unicité de la solution, on aura donc

$$\frac{u}{T}=\frac{L}{CV}. \qquad (2)$$

Si la mesure est faite avec une telle loi de chauffe et si, au lieu de prendre le temps pour abscisse on prend la température imposée (ou celle du témoin θ_0), on aura

$$d\theta_0=V\,dt,\qquad S=\int_{t_0}^{\infty}(\theta-\theta')\,d\theta_0=Vu;$$

$$\boxed{\int_{t_0}^{\infty}(\theta-\theta')\,d\theta_0=T\frac{L}{C}.} \qquad (3)$$

4° *Utilisation de la formule.* — Toutes choses égales d'ailleurs, L est proportionnel à la quantité de minéral réactif contenue dans l'unité de masse et le résultat annoncé est démontré.

Il s'agit de savoir comment utiliser la formule pour faire un dosage, lorsque les propriétés calorifiques de l'échantillon sont inconnues. θ' est la température qui correspond à la suppression du pic. Il suffira de mesurer T et la surface du pic

$$S=\int_{t_0}^{\infty}(\theta-\theta')\,d\theta_0$$

en un même point quelconque de l'échantillon. Si l'on connaît approximativement C, on aura

$$L=\frac{CS}{T}$$

(il suffit d'avoir la même unité en ordonnée pour mesurer la hauteur de pic $\theta-\theta'$ et le décalage T; pour mesurer T, le couple témoin doit être à la température du bloc métallique).

Si l'on connaît la chaleur de transformation L_0 du minéral actif, de sa comparaison avec L on déduira la teneur a.

En pratique, il est plus sûr de procéder par mesure relative, en passant d'abord des échantillons témoins connus. On aura à comparer les valeurs de $\frac{CS}{T}$ obtenues dans chaque cas.

Si l'on connaît la conductibilité λ de l'échantillon et si l'on ne veut pas mesurer T, on peut transformer la formule en utilisant la solution (classique) du problème de Poisson. On sait que

$$\lambda\,\Delta S=\rho LV \qquad (S=0 \text{ à la frontière})$$

a pour solution

$$S=-gR^2\frac{\rho LV}{\lambda}, \qquad (4)$$

où R est une longueur caractéristique du creuset, g un facteur numérique dépendant de la forme du creuset et de la position du couple.

Si l'on opère par comparaison avec un échantillon témoin, il y aura à comparer simplement les valeurs de λS (qui est proportionnel à ρa, c'est-à-dire finalement au *poids de minéral réactif contenu dans le creuset*).

La valeur numérique de g est connue pour les formes géométriques simples : pour le centre d'une sphère de rayon R, c'est $\frac{1}{6}$; pour un point de l'axe d'un cylindre infini de rayon R (cas auquel on peut assimiler le problème courant), c'est $\frac{1}{4}$.

5° *Couronne isolante.* — Nous allons montrer que l'on peut améliorer la sensibilité de la mesure en ne mettant pas directement l'échantillon en contact avec la masse métallique, mais en interposant une couronne de matière inerte peu conduc-

trice. Ceci constituera de plus un exemple de généralisation de la loi de proportionnalité.

Nous considérons donc une première cavité contenant l'échantillon, elle-même incluse dans une seconde contenant un matériau inerte peu conducteur. Posons toujours

$$u = \int_{t_0}^{\infty} (\theta' - \theta)\, dt.$$

En tout point de l'échantillon, on aura encore

$$\lambda\, \Delta u = \rho L. \qquad (4')$$

En un point de l'isolant inerte, on aura (démonstration analogue)

$$\lambda_1\, \Delta u = 0 \qquad (5)$$

(λ_1, conductibilité de l'isolant).

En un point de séparation entre l'échantillon et l'isolant, écrivons l'égalité des flux dans le cas réel et dans le cas fictif :

$$\lambda_1 \frac{\partial \theta}{\partial n_1} + \lambda \frac{\partial \theta}{\partial n} = 0,$$
$$\lambda_1 \frac{\partial \theta'}{\partial n_1} + \lambda \frac{\partial \theta'}{\partial n} = 0$$

(dérivées normales dans l'isolant et dans l'échantillon).

Par intégration et par différence, on obtient

$$\lambda_1 \frac{\partial u}{\partial n_1} + \lambda \frac{\partial u}{\partial n} = 0. \qquad (6)$$

Enfin, u est nul à la périphérie de l'isolant.

Toutes ces conditions déterminent u dans l'isolant et l'échantillon. Remarquons que, cette fois, à cause de (5), l'analogie avec la répartition de T n'est plus valable (sauf si la chaleur spécifique de l'isolant est négligeable), mais manifestement u (ou S) en un point donné est encore proportionnel à L. Précisons la valeur de u dans le cas concret suivant : les deux cavités sont des cylindres infinis coaxiaux de rayons R et R_1. Si r est le rayon vecteur variable, on aura :

dans l'échantillon :

$$u = -\frac{1}{4} \frac{\rho L}{\lambda} (R^2 - r^2) + \text{const.};$$

dans l'isolant :

$$u = A \operatorname{Log} \frac{r}{R_1},$$

d'après (6)

$$A = \frac{1}{2} \frac{\rho L}{\lambda_1} R^2.$$

En égalant u dans l'échantillon et dans l'isolant pour $r = R$, on aura, finalement, dans l'axe :

$$-u = \frac{1}{4} \frac{\rho L}{\lambda} R^2 \left(1 + \frac{2\lambda}{\lambda_1} \operatorname{Log} \frac{R_1}{R}\right). \qquad (7)$$

On voit donc que le gain relatif de sensibilité est égal à

$$2 \frac{\lambda}{\lambda_1} \operatorname{Log} \frac{R_1}{R}.$$

Remarquons aussi qu'*en plaçant le couple dans l'isolant, on éliminerait de u (ou S) la conductibilité inconnue de l'échantillon*. Par exemple, en le plaçant à la limite entre l'échantillon et l'isolant, on aura

$$S = Vu = \frac{1}{2} \frac{\rho L}{\lambda_1} R^2 V \operatorname{Log} \frac{R_1}{R}.$$

Cependant, le pic est alors plus étalé dans le temps, donc de mesure moins précise.

6° *Validité de la loi de proportionnalité.* — D'une façon plus générale, la loi de proportionnalité entre la surface du pic et la quantité de minéral actif, reste vraie tant que les conditions imposées à la température sont linéaires. Ainsi ce serait le cas si, au lieu d'une température imposée à la « frontière », on avait une condition de Newton (par exemple chauffage de l'échantillon par convection forcée, mais il faut alors prendre nécessairement pour abscisse le temps et non plus la température du témoin qui ne suit plus une loi linéaire).

On peut, de même, en profiter pour rendre la loi plus rigoureuse en faisant intervenir les dimensions et la chaleur spécifique du couple, qui ne sont pas négligeables, mais constituent bien une condition linéaire pour la température.

7° *Cas d'une transformation discontinue.* — Lorsque la chaleur spécifique devient infinie pour une certaine température, nous verrons plus loin qu'en un point qui se trouve à cette température, la formule de départ du paragraphe 3

$$\lambda\, \Delta\theta\, dt = \rho C\, d\theta$$

n'a plus de sens (le gradient de température y est discontinu et $\Delta\theta$ n'existe pas). Du point de vue physique, il suffit de considérer ce cas comme un cas limite du précédent. Du point de vue de la rigueur mathématique, on peut étendre la formule fondamentale (1) de la façon suivante. On commence par démontrer que, dans tous les cas, le flux de chaleur $d\Phi$ qui traverse un élément de surface dS entourant un point M entre deux instants t_0 et t_1 est

$$d\Phi = dS\, \lambda \frac{\partial}{\partial n} \int_{t_0}^{t_1} \theta_M\, dt \qquad (8)$$

(n, normale orientée).

La démonstration rigoureuse de cette formule s'obtient en décomposant l'intervalle $t_0 t_1$ de façon que $\frac{\partial \theta}{\partial n}$ soit continue dans chaque intervalle partiel, puis en intervertissant les signes d'intégration et de dérivation dans l'expression

$$d\Phi = dS\, \lambda \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \theta}{\partial n}\, dt.$$

Partant de (8) appliqué à θ et θ', on obtient

$$[d\Phi - d\Phi']_{t_0}^{\tau} = d\mathcal{S}\lambda \frac{\partial u}{\partial n}. \qquad (9)$$

On applique alors à la fonction u le théorème de Green pour un volume fermé V (après avoir écrit que la différence de chaleur gagnée par V est égale à la différence de chaleur entrée dans V) :

$$\rho L V = \iiint_V \lambda \, \Delta u \, dV,$$

d'où il résulte la formule (1), lorsque le volume tend vers zéro.

2. **Hauteur du pic.** — 1° *Généralités.* — Le dosage par mesure de la surface du pic (avec couple central) présente deux inconvénients :

a. il nécessite de connaître la conductibilité de l'échantillon ou de mesurer T, ce qui constitue une sujétion gênante;

b. la mesure de la surface est imprécise, d'autant plus que des phénoménes parasites (en particulier l'irrégularité de la chauffe) rendent presque toujours aléatoire la restitution de la courbe fictive.

D'où l'idée est venue à A. F. Boyer d'envisager la mesure, beaucoup plus commode et précise, de la hauteur du pic. Cette hauteur est suffisamment reproductible (5 pour 100) dans de bonnes conditions opératoires (calcination éventuelle) pour encourager les recherches dans cette voie.

Mais une double difficulté se présente :

a. du point de vue théorique, l'établissement d'une formule complète, même avec les schémas les plus simplifiés, se révèle inextricable;

b. du point de vue pratique, la forme du pic et, par suite sa hauteur, dépend, pour une valeur donnée de L, de l'étalement de la transformation, donc de la structure cristalline du corps à doser. Elle est par ailleurs sensiblement influencée par la présence du couple.

D'où, de toutes façons, la nécessité d'opérer par *étalonnages* et de ne comparer que des échantillons où la structure cristalline est la même.

2° *Conditions de similitude* (*cas général*). — Des considérations dimensionnelles permettent de préciser le processus d'étalonnage à adopter.

Le minéral à doser est supposé dans un état bien défini, de sorte que sa loi de transformation [c'est-à-dire la fonction $Q(\theta)$] est déterminée. Par ailleurs, on prendra un échantillon homogène et l'on opèrera avec un appareillage immuable. La chauffe se fera à vitesse constante (et le régime sera établi avant la transformation). Seule, cette vitesse pourra être éventuellement modifiée.

Le pic [c'est-à-dire la courbe $\theta - \theta' = f(\theta')$] dépendra donc :

de la quantité de minéral réactif, ou, si l'on veut, de la chaleur totale de transformation par unité de masse de l'échantillon, soit L;

de la chaleur spécifique de l'échantillon C en dehors de la transformation;

de la masse spécifique de l'échantillon ρ;

de la conductibilité de l'échantillon λ;

de la vitesse de chauffe, soit V.

La similitude permet de réduire ces cinq paramètres à deux. En effet, il suffit d'écrire que la courbe en question est indépendante des unités de masse, de chaleur et de temps (qui n'interviennent pas dans la définition des autres conditions du problème, purement géométriques ou thermométriques) pour voir que les seuls paramètres indépendants sont $\frac{L}{C}$ et $\frac{\lambda}{\rho C V}$.

L'étalonnage le plus commode consistera donc à faire varier la proportion de minéral actif d'une part, la vitesse de chauffe d'autre part.

La hauteur du pic (c'est-à-dire le maximum de $\theta - \theta'$) pourra être utilisée comme repère lorsque l'on aura fait l'étalonnage complet et si l'on connaît $\frac{\lambda}{\rho C V}$. On peut remarquer que pour un montage donné, $\frac{\lambda}{\rho C V}$ est inversement proportionnel au décalage de température T entre la masse métallique et le couple, en dehors de la zone de transformation. De sorte que l'on aura, en fait, une relation entre trois températures :

$$|\theta - \theta'|_{max} = f\left(\frac{L}{C}, T\right). \qquad (10)$$

On retrouve une difficulté analogue à celle de la mesure de la surface, du fait de l'influence de T. Mais nous allons voir comment, dans certains cas, on peut réduire cette influence et, par suite, réduire l'imprécision due aux erreurs d'évaluation de T.

3° *Différentes lois de transformation.* — D'une façon générale, on peut se rendre compte aisément que la fonction f est une fonction croissante de chacune des variables, nulle lorsque l'une des variables est nulle.

Mais en dehors de cela, l'allure de la fonction est très différente, suivant la loi de transformation du minéral réactif.

Supposons que cette transformation soit très étalée. Cela revient à dire que l'échantillon aura une valeur spécifique C lentement variable dans une certaine zone. On se trouvera alors constamment en régime quasi permanent et le pic reproduira sensiblement la loi de modification de C (pour T suffisamment petit). Il en résulte immédiatement que $(\theta - \theta')_{max}$ sera sensiblement proportionnel à $\frac{L}{C}$ et à T.

A l'opposé, supposons qu'il y ait un véritable « point » de transformation. Il n'y a plus d'échelle

de température dans les données du problème. Par raison de similitude, la fonction f est alors homogène de degré 1 en $\frac{L}{C}$ et T (alors qu'elle était homogène de degré 2 dans le cas précédent). Nous écrirons

$$|\theta - \theta'|_{max} = \frac{L}{C} \varphi \left[\frac{TC}{L} \right], \qquad (11)$$

$\frac{TC}{L}$ est un nombre sans dimension α. Pour un montage donné, il s'agira de chercher à se placer dans une zone de valeurs de α où $\varphi(\alpha)$ est aussi peu variable que possible. Or, cela reviendra toujours à s'arranger pour que α soit aussi grand que possible. Comme $\varphi(\alpha)$ est une fonction croissante de α, on aura, en même temps, une sensibilité aussi grande que possible.

La seule action possible est de prendre un creuset le plus vaste possible et une loi de chauffe la plus rapide possible.

4° *Étude de la fonction* φ. — La mesure du pic n'est donc un moyen satisfaisant de doser le minéral réactif que lorsque l'on est certain d'avoir affaire à un véritable « point » de transformation. On peut se rendre compte par le calcul que la hauteur du pic au centre d'une sphère ou d'un cylindre sera très sensible à la durée de transformation. Il suffit que cette durée soit égale à quelques centièmes de T pour qu'il y ait une nette réduction du pic théorique et que l'homogénéité de la fonction f disparaisse. Par ailleurs, une désorganisation de la structure du minéral, causant un léger étalement de la transformation, sera perceptible sur la hauteur du pic : cette indication qualitative peut avoir son intérêt dans certains cas.

Quoi qu'il en soit, nous avons cherché à déterminer par le calcul la fonction $\varphi(\alpha)$ dans les cas les plus simples (centre d'une sphère ou d'un cylindre). Nous n'avons malheureusement pas pu résoudre cette question.

Par raison de symétrie, l'isotherme de transformation à chaque instant a une forme connue (sphère ou cylindre); il reste à savoir comment cet isotherme se propage en fonction du temps. La condition à introduire est une discontinuité de gradient (que l'on obtient en écrivant la conservation de la chaleur dans un volume compris entre les isothermes de transformation à t et $t + dt$) :

$$\frac{\partial\theta}{\partial n_2} + \frac{\partial\theta}{\partial n_1} = \frac{L\rho}{\lambda} \frac{dx}{dt} \qquad (12)$$

$\left(\frac{dx}{dt}\right.$ est la vitesse de déplacement de l'isotherme$\left.\right)$.

Les deux méthodes de résolution (qui réussissent dans des problèmes analogues) (²) consistent soit à deviner le type de la loi du déplacement et à préciser ensuite cette loi pour satisfaire à toutes les conditions du problème, soit à introduire une source de chaleur (ou plutôt ici un « puits ») mobile et à chercher ensuite la loi de déplacement, de façon que le puits soit bien constamment à la température de transformation, ce qui conduit à une équation intégrale. Sur ce second principe, nous avons simplement pu établir :

que pour α tendant vers zéro, φ était de l'ordre de la puissance $\frac{1}{2}$ de α;

que lorsque α augmente indéfiniment, φ augmente indéfiniment, mais avec un ordre inférieur à toute puissance de α (et tend vers une constante en tout autre point que le centre).

5° *Influence du couple.* — En pratique, il y a une circonstance supplémentaire dont il y a lieu de tenir compte : c'est la perturbation du phénomène due à la présence du couple. Elle se manifeste de deux façons : d'une part, par l'existence d'un volume fini de capacité calorifique non nulle (et de conductibilité quasi infinie), d'autre part par une fuite de chaleur le long du fil, malgré la gaine isolante. Le premier effet revient à modifier les conditions géométriques imposées à la température (car, en pratique, la chaleur spécifique de l'échantillon varie peu); le second effet est plus perturbateur, car il variera avec la conductibilité de l'échantillon. Il en résultera que, dans la réalité, les influences de V et de λ dans f seront légèrement dissociées.

L'influence du couple est beaucoup plus grande sur la hauteur du pic que sur la surface.

6° *Méthode précise de dosage par la hauteur du pic.* — Il en résulte que pour un dosage aussi précis que possible par la hauteur du pic, il sera prudent de procéder de la façon suivante : après avoir mesuré la hauteur du pic pour l'échantillon observé, faire une estimation de la quantité de minéral qu'il contient, puis ajouter une quantité comparable et mesurer le nouveau pic. Connaissant l'allure de la fonction f dans la région $\left(\frac{L}{C}, T\right)$, où l'on opère, on pourra en déduire une estimation plus précise du taux initial (³).

Conclusion. — La difficulté d'une lecture précise de la surface d'un côté, l'influence de perturbations sur la forme du pic de l'autre, font qu'aucune interprétation quantitative n'est pleinement satisfaisante dans tous les cas. Seule, une étude expérimentale serrée de chaque cas concret permettra de conclure quelle est la méthode appropriée à ce cas et quelle est sa valeur. Les considérations qui ont été développées ici ne veulent être qu'un guide théorique pour cette étude.

Manuscrit reçu le 31 mai 1952.

(²) CARSLAW et JAEGER, Conduction of heat in solids, London, 1948.

(³) BERKELHAMMER, *U. S. Bur. Mines, Repl. Inv.*, 1944, n° 3763. Cet auteur utilise la surface.

LE BRUIT DE FOND DANS LES AMPLIFICATEURS DE CHAMBRE D'IONISATION A IMPULSIONS

Par G. VALLADAS,
Division des Constructions électriques,

et A. LÉVÊQUE,
Service de Physique nucléaire,
Commissariat à l'Énergie atomique, Fort de Châtillon.

Sommaire. — La précision sur les mesures de charges libérées dans une chambre d'ionisation à impulsions est limitée, entre autres, par le bruit de fond inhérent à l'amplificateur utilisé.

Nous rappelons brièvement tout d'abord les caractéristiques principales du signal recueilli sur l'électrode collectrice de la chambre et du bruit de fond, puis la théorie de Milatz et Keller. Cette théorie établit l'existence d'une limite absolue sur la précision des mesures, caractéristique du tube préamplificateur et permet son calcul.

Nous définissons la réponse transitoire de l'amplificateur idéal permettant d'atteindre, effectivement, cette précision. Nous proposons un circuit pratique ayant cette réponse et nous lui comparons les circuits habituellement utilisés.

Dans le cas où l'on emploie la méthode de Scherr et Peterson, nous montrons qu'une condition supplémentaire s'introduit rendant la théorie précédente insuffisante. Nous calculons donc la réponse transitoire optimum dans ce cas et la valeur de la précision limite qui en découle.

Nous envisageons quelques circuits simples et comparons à cette limite la précision qu'ils permettent d'obtenir.

1. Introduction.

Généralités. — A. Parmi les divers effets qui limitent la précision des mesures effectuées à l'aide d'une chambre d'ionisation à impulsions, un des plus importants réside dans les fluctuations spontanées de tension qui apparaissent dans l'étage d'entrée de l'amplificateur utilisé. Ces fluctuations sont connues sous le nom de « bruit de fond ».

Le bruit de fond apporte une distorsion aux impulsions que l'on se propose d'enregistrer et, dans certains cas même, les signaux parasites qui le constituent peuvent être confondus avec les signaux utiles. Il est donc nécessaire de rechercher les moyens propres à rendre les effets perturbateurs du bruit aussi petits que possible.

Mesure d'amplitudes d'impulsions en présence de bruit. — Nous nous intéresserons, dans ce travail, aux mesures d'énergie de particules lourdes à la chambre d'ionisation. Le bruit de fond se manifeste par une dispersion des amplitudes des impulsions enregistrées. La charge Q, libérée dans la chambre d'ionisation, étant proportionnelle à l'énergie abandonnée dans cette dernière par la particule, nous pouvons caractériser la précision de la mesure par l'erreur quadratique moyenne ΔQ commise sur une charge.

Négligeant les fluctuations du nombre de paires d'ions et autres causes d'erreurs provenant de la chambre, supposons que les impulsions appliquées à l'amplificateur soient toutes identiques. Si l'on trace la courbe de répartition statistique des amplitudes des impulsions recueillies à la sortie de l'amplificateur, on obtient une courbe qui a l'allure montrée par la figure 1. Dans le cas où l'amplitude des impulsions est grande devant la tension de bruit de fond, ce qui est souvent le cas, la courbe obtenue est une courbe de Gauss. *La valeur moyenne A_S des amplitudes des impulsions à la sortie de l'amplificateur n'est pas altérée par le bruit. L'écart quadratique moyen est égal à la tension efficace de bruit* $\sqrt{\overline{v_s^2}} = V_{\text{eff}}$, où v_s désigne la tension instantanée de

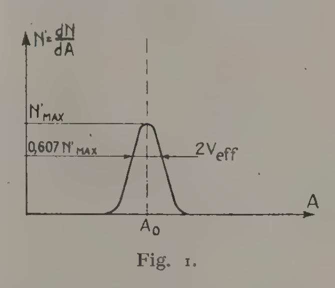


Fig. 1.

bruit à la sortie de l'amplificateur. Comme A_S est proportionnel à Q, on peut écrire

$$\Delta Q = Q\frac{V_{\text{eff}}}{A_S}.$$

Dans ce travail, nous donnerons l'expression du minimum idéal de ΔQ et envisagerons la possibilité de l'atteindre pratiquement.

Rappelons tout d'abord les caractéristiques principales du signal et du bruit.

B. Rappels concernant le bruit de fond [2]. — Les fluctuations de tension présentes à l'entrée d'un amplificateur sont de deux sortes :

celles qu'il est possible d'éliminer entièrement, tout au moins en principe : c'est le cas des résidus de filtrage, des tensions provenant d'inductions indésirables ou résultant de l'effet microphonique, etc.;

celles dont la présence est systématique dans tout amplificateur et dont l'origine est dans la structure discontinue des charges électroniques; nous ne considérons ici que ces dernières.

Les causes essentielles de bruit dans un étage d'amplification sont :

les fluctuations du courant de grille dans l'impédance d'entrée;

l'agitation thermique dans la résistance d'entrée (effet Johnson);

les fluctuations du courant anodique (effet Shottky);

l'effet de scintillation, dû à des modifications locales d'émissibilité de la cathode, négligeable aux fréquences envisagées ici.

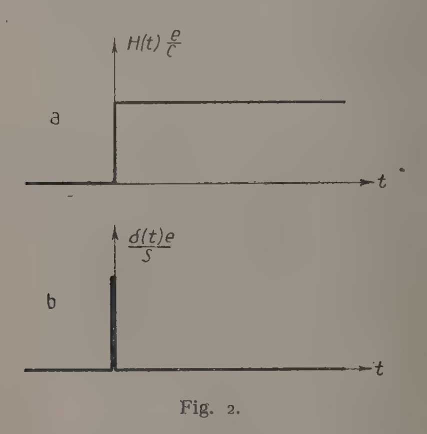


Fig. 2.

Le courant de grille résulte de l'arrivée sur la grille de charges électroniques positives et négatives distribuées au hasard dans le temps, le signal de tension correspondant à chacune de ces arrivées pouvant être assimilé à un signal saut de la forme $\frac{e}{C} H(t)$ [$H(t)$, fonction de Heaviside, *fig.* 2 *a*)], à condition que la résistance d'entrée R soit grande.

On peut montrer que l'agitation thermique dans la résistance d'entrée R conduit aux mêmes effets qu'un courant de grille

$$I'_g = \frac{2kT}{eR} \approx \frac{5.10^{-2}}{R} \text{ ampères};$$

où k est la constante de Boltzman;
T, la température absolue $\approx 300°$ K
e, la charge de l'électron

(c'est pourquoi on aura toujours intérêt à employer une résistance d'entrée R très grande).

Enfin, le passage d'un électron dans le tube peut être considéré comme le résultat de l'application à l'entrée d'une tension de la forme $\frac{e\,\delta(t)}{S}$, S étant la pente de la lampe, $\delta(t)$ la fonction de Dirac (*fig.* 2 *b*).

Le théorème de Campbell [3], [10] permet de calculer, connaissant la réponse de l'amplificateur aux signaux $H(t)$ et $\delta(t)$ auxquels nous venons de faire allusion, la tension efficace de bruit.

On obtient

$$\overline{V_{\text{eff}}}^2 = 2kTR_{\text{équiv}} \int_0^\infty [f']^2 \, dt + \frac{e(I_g + I'_g)}{C^2} \int_0^\infty f^2 \, dt, \quad (1)$$

$f(t)$ et $f'(t)$ étant respectivement les réponses de l'amplificateur à $H(t)$ et $\delta(t)$;
C, la capacité de l'électrode collectrice par rapport à la masse, où sont incluses la capacité d'entrée de l'amplificateur et des connexions;
$R_{\text{équiv}}$, la résistance équivalente de souffle du tube préamplificateur [1];
I_g, la somme des valeurs absolues des courants positif et négatif de grille.

On peut montrer [3] que cette égalité est équivalente à la suivante :

$$\overline{V^2_{\text{eff}}} = \int_0^{+\infty} I_\nu \, |G_\nu|^2 \, d\nu; \quad (2)$$

où I_ν désigne l'intensité spectrale du bruit de fond ramenée à l'entrée de l'amplificateur et G_ν le gain de l'amplificateur à la fréquence ν.

I_ν a pour expression

$$I_\nu = 4kTR_{\text{équiv}} + 2eI_g \frac{R^2}{1 + 4\pi^2 R^2 C^2 \nu^2} \quad (^2). \quad (3)$$

C. Forme du signal [4]. — Supposons que la chambre d'ionisation soit du type à plateaux parallèles, et remplie d'un gaz dans lequel l'attachement des électrons libérés est négligeable. L'électrode collectrice est reliée à la masse par une résistance de fuite R très grande (10^7 à $10^{12}\,\Omega$) de façon à réduire l'importance du bruit d'agitation thermique.

Le signal sur l'électrode collectrice correspondant à l'émission d'une particule α, par exemple, à partir de l'électrode inférieure, a la forme indiquée sur la figure 3 et présente les particularités suivantes :

1° La pente initiale du signal a la valeur [5]

$$\frac{dv}{dt} = \frac{nev_0}{Cd},$$

v_0 étant la vitesse de dérive des électrons;
d, la distance entre les plateaux;
n, le nombre de paires d'ions.

Tous les signaux, quelle que soit la direction de la particule correspondante, ont une portion linéaire commune, dont la pente vient d'être définie (*fig.* 3).

(1) $R_{\text{équiv}}$ est la résistance qui, placée en série dans la grille (non shuntée par la capacité C) conduirait aux mêmes fluctuations de tension de plaque que celles qui proviennent des fluctuations du courant anodique.

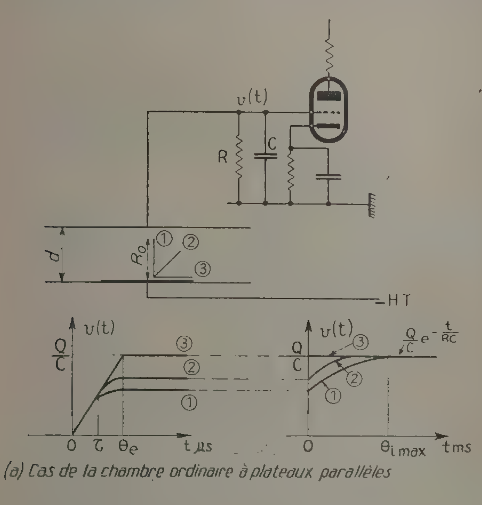
(2) Nous supposons désormais que I'_g a été inclus dans I_g.

Soit R_0 le parcours de la particule dans le gaz de la chambre, la durée de cette partie commune est

$$\tau = \frac{d - R_0}{v_0},$$

temps au bout duquel le premier électron atteint l'électrode collectrice.

τ est habituellement de l'ordre de la microseconde.



(a) Cas de la chambre ordinaire à plateaux parallèles

(b) Cas de la chambre à grille.

Forme des signaux sur l'électrode collectrice.

Fig. 3.

2° L'élongation du signal sur l'électrode collectrice n'atteint son maximum $\frac{ne}{C}$ que lorsque tous les ions positifs sont collectés, c'est-à-dire en un temps de l'ordre de la milliseconde (collection ionique).

3° Si l'on élimine par un écran électrostatique l'influence des ions positifs sur l'électrode collectrice comme c'est le cas dans une chambre à grille, le maximum est atteint dans le temps nécessaire à la seule collection des électrons (quelques microsecondes).

Dans les techniques habituelles (collection ionique, collection électronique dans une chambre à grille), on mesure la charge totale recueillie sur l'électrode collectrice par l'amplitude de la variation de tension aux bornes de la capacité d'entrée.

Nous supposerons par la suite que cette transition est assimilable à un « signal saut », hypothèse valable tant que le temps nécessaire à la collection de toutes les charges est petit devant les constantes de temps caractéristiques de l'amplificateur.

Notons que, lorsque l'on mesure les charges libérées dans la chambre, en utilisant la portion initiale du signal induit sur l'électrode collectrice comme l'ont fait Sherr et Peterson, ce signal ne reste indépendant de la direction d'émission de la particule enregistrée que jusqu'au temps τ défini plus haut.

2. Cas où l'on fait la mesure après la fin de la collection de toutes les charges.

A. Généralités. — La recherche de l'optimum du rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ a été abordée par de nombreux auteurs et, en particulier, par H. Alfven [6], E. A. et G. A Johnson [7]. Nous prendrons cependant, comme point de départ, la théorie de J. M. W. Milatz et K. J. Keller [8]. Le mérite de cette théorie est, selon nous, d'établir clairement l'existence d'un minimum absolu de ΔQ (erreur quadratique moyenne sur la mesure d'une charge), caractéristique de l'étage d'entrée et nommée, pour cette raison, *précision naturelle* de l'étage d'entrée.

B. La Théorie de Milatz et Keller. — Ces auteurs envisagent une mesure de charge effectuée dans les conditions idéales suivantes :

On détermine la valeur moyenne de la tension $v(t)$ de l'électrode collectrice pendant l'intervalle de temps (t_1, t_2), t_2 étant l'instant de la collection de la charge Q puis, pendant l'intervalle de temps de même durée (t_2, t_3) (*fig.* 4). La différence de ces deux

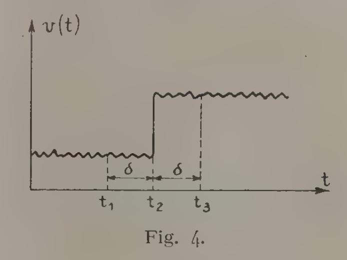


Fig. 4.

valeurs moyennes, divisée par C, représente la mesure de Q avec une erreur quadratique moyenne ΔQ. *ΔQ est fonction du temps de mesure*

$$\delta = t_3 - t_2 = t_2 - t_1$$

et a pour expression

$$\Delta Q^2 = \frac{2}{3} e I_g \delta + \frac{4KTR_{\text{équiv}}C^2}{\delta} \quad (^3).$$

(³) Examinons la contribution de chacun des termes dans cette formule. Tout d'abord, le terme $\frac{4kTR_{\text{éq}}}{\varepsilon}$ qui exprime les fluctuations du courant anodique. Il tend vers zéro quand δ tend vers l'infini. Cela exprime le fait que l'intensité du courant anodique, grandeur intermédiaire dans la mesure est une

ΔQ est minimum pour

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{6\,k\,T R_{\text{équiv}}\,C^2}{e\,I_g}}, \qquad (4)$$

par suite,

$$(\Delta Q_{\text{opt}})^2 = \frac{8\,k\,T R_{\text{équiv}}\,C^2}{\delta_0}$$

$$= \frac{4\sqrt{6}}{3}\sqrt{k\,T\,e\,C^2\,I_g\,R_{\text{équiv}}}$$

$$= 8{,}5 \cdot 10^{-20}\sqrt{R_{\text{équiv}}\,I_g\,C^2} \quad (\text{coulomb})^2, \qquad (5)$$

ΔQ_{opt} est nommé *précision naturelle* du tube préamplificateur.

Remarque. — P. J. Van Heerden [9] a montré qu'il était possible de déduire une précision naturelle plus petite que celle calculée par Milatz et Keller en effectuant les deux moyennes pendant des temps infinis à condition d'attribuer un poids statistique convenable à chaque instant d'observation. La précision naturelle ainsi obtenue diffère de 7 pour 100 de celle de Milatz et Keller (4).

C. Réponse transitoire optimum. — Nous allons déterminer la réponse transitoire d'un amplificateur idéal qui effectuerait la mesure dans les conditions proposées par Milatz et Keller. Un tel dispositif permettrait d'atteindre effectivement la précision naturelle.

Comme l'appareil ne peut prévoir l'instant d'arrivée d'une charge Q afin d'effectuer la moyenne avant cet instant, il doit effectuer, à chaque instant t, la différence U entre les valeurs moyennes de la tension d'entrée v prises respectivement entre $t - \delta_0$ et t d'une part, $t - 2\,\delta_0$ et $t - \delta_0$ d'autre part

$$U = \frac{1}{\delta_0}\int_{t-\delta_0}^{t} v(t)\,\mathrm{d}t - \frac{1}{\delta_0}\int_{t-2\delta_0}^{t-\delta_0} v(t)\,\mathrm{d}t.$$

Supposons qu'un signal saut survienne à l'instant t_0, la figure 5 montre alors la réponse de l'amplificateur idéal à ce signal.

On vérifie que la tension de sortie passe par un maximum au temps $t_0 + \delta_0$ et que ce maximum correspond bien à la différence envisagée par Milatz et Keller.

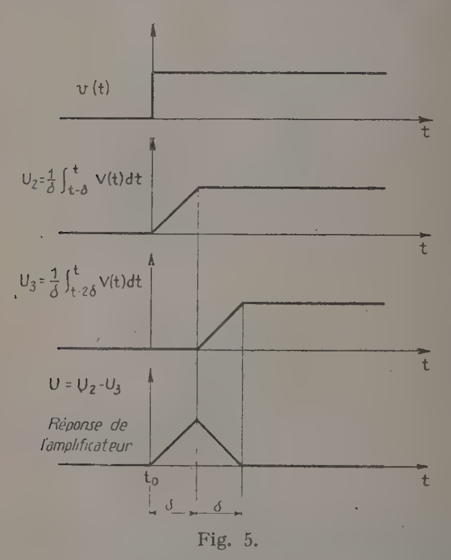


Fig. 5.

Erratum. — Limite supérieure de la deuxième intégrale, *au lieu de* t, *lire* $t - \delta$.

D. Dispositif présentant la réponse optimum.

Fig. 6.

Z_c, impédance caractéristique des deux lignes à retard. Le temps d'aller et de retour dans chacune des deux lignes est égal à δ_0.

— L'examen de la figure 5 montre les différentes opérations que devrait réaliser le dispositif :

1° intégration d'une tension en fonction du temps;
2° différence entre les tensions $V_i(t)$ et $V_i(t - \delta_0)$.

L'opération « intégration » peut être effectuée électroniquement par un circuit « R—C » dont la constante de temps est grande devant δ_0. L'opération « différence » peut être effectuée par une ligne à retard court-circuitée à son extrémité. Pour effectuer l'ensemble de ces opérations, nous proposons donc le dispositif montré par la figure 6. Les éléments de ce dernier seront incorporés dans un amplificateur linéaire dont le gain sera constant pour toutes les fréquences envisagées.

E. Circuits pratiques. — Comparons les résultats précédents à ceux que l'on peut attendre des deux principaux circuits usuels.

1° Une ligne à retard et un circuit d'intégration R_1C_1 [1], [10] (*fig.* 7 *a*).

Les conditions optima sont

$$R_1\,C_1 = \frac{\delta_0}{\sqrt{3}}, \qquad T = 1{,}2\,R_1\,C_1;$$

T, temps d'aller et retour dans la ligne.

moyenne et d'autant mieux connue qu'elle est prise sur un temps plus long.

Au contraire, le terme dû au courant de grille tend vers zéro avec δ. En effet, la capacité C « intègre » le courant de grille; la tension à ses bornes varie par bonds très petits. On aurait donc intérêt, si le courant de grille était la seule cause d'erreur, à déterminer les valeurs de la tension $v(t)$ juste avant et juste après la collection de la charge Q.

(4) Les moyennes pondérées de P. J. Van Heerden ne peuvent être effectuées en pratique d'une manière rigoureuse. R. Wilson [10] qui retrouve indépendamment un résultat équivalent à celui de Van Heerden, propose un circuit de réalisation délicate, sans toutefois effectuer la pondération exacte.

L'erreur quadratique moyenne ΔQ est supérieure de 3 pour 100 seulement à la précision naturelle.

2° Un circuit d'intégration R_1C_1 et un circuit de différentiation C_2R_2 [6], [9] (*fig.* 6).

Les conditions optima sont

$$R_1C_1 = R_2C_2 = \frac{\delta_0}{\sqrt{3}},$$

ΔQ diffère alors de 25 pour 100 de la précision naturelle.

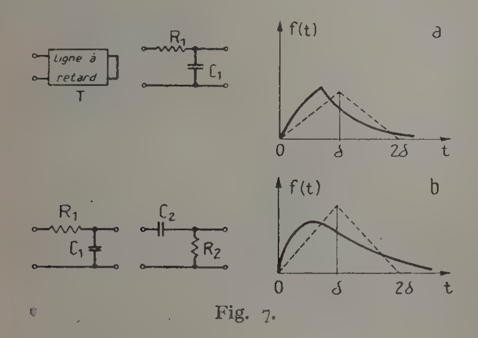


Fig. 7.

Cas où l'on ne peut plus assimiler le signal à un signal saut. — Lorsque le temps de collection ne peut plus être considéré comme petit devant le temps δ_0, l'amplitude de l'impulsion qui en résulte est plus faible que celle qui correspondrait à un signal saut. Cette atténuation varie avec la forme du signal appliqué à l'entrée (*fig.* 3) et l'on doit tenir compte de cette cause supplémentaire de dispersion.

Indiquons que, dans le cas du circuit « $CR = RC$ » cette distorsion est inférieure à 1 pour 100 environ, tant que le temps total de collection θ est plus petit que $\frac{CR}{2}$ [7], [11].

3. **La méthode de Sherr et Peterson** [5]. — Le procédé de détermination de l'énergie de la particule par la mesure de la pente du signal recueilli sur l'électrode collectrice présente un certain nombre d'avantages dans les cas suivants :

taux de comptage élevés;

mesures simultanées de temps et d'énergie ([5]).

Dans ce qui suit, on ramènera la mesure de pente initiale du signal à la mesure de l'amplitude d'une impulsion à la sortie d'un amplificateur.

A. Condition préalable. — Soit $t = 0$ l'instant d'émission de la particule. Pour $t < \tau$, le potentiel de l'électrode collectrice est donné par

$$v(t) = \frac{nev_0}{Cd}\, t = pt.$$

Soit $f(t)$ la réponse transitoire de l'amplificateur. L'élongation de l'impulsion à sa sortie a pour valeur

$$F(t) = \int_0^t f(t - t_0)\, p\, \mathrm{d}t_0 = p \int_0^t f(t)\, \mathrm{d}t.$$

Imposons la condition qu'il n'y ait pas de dispersion liée à l'angle d'émission de la particule; il faut alors que $F(t)$ soit maximum pour $t \leq \tau$. Dans les conditions, les plus favorables, $F(t)$ est maximum pour $t = \tau$, ce qui exige $f(\tau) = 0$; c'est ce que nous supposerons.

B. Détermination du rapport $\frac{\text{SIGNAL}}{\text{BRUIT}}$ optimum. — La condition $f(\tau) = 0$, pour des temps τ qui sont de l'ordre de la microseconde, n'implique que la transmission de fréquences relativement élevées pour lesquelles la contribution du courant de grille au bruit de fond est négligeable. On a donc

$$V_{\text{eff}}^2 = 2kTR_{\text{équiv}} \int_0^\infty f'^2\, \mathrm{d}t,$$

le signal étant donné par la formule

$$A_S = \frac{nev_0}{Cd} \int_0^\tau f(t)\, \mathrm{d}t = p \int_0^\tau f\, \mathrm{d}t.$$

Nous nous proposons de chercher la fonction $f(t)$ qui rend maximum le rapport

$$\frac{A_S^2}{V_{\text{eff}}^2} = \frac{p^2}{2kTR_{\text{équiv}}} \frac{\left[\int_0^\tau f(t)\, \mathrm{d}t\right]^2}{\int_0^\infty f'^2\, \mathrm{d}t}.$$

La fonction $f(t)$ doit être continue sous peine de rendre infini le dénominateur. Donc, $f(0) = 0$.

On réduit la valeur du dénominateur sans modifier le numérateur en posant

$$f'(t) = 0 \qquad \text{pour} \quad t \geq \tau.$$

Et comme $f(\tau) = 0$, nous avons

$$f(t \geq \tau) = 0.$$

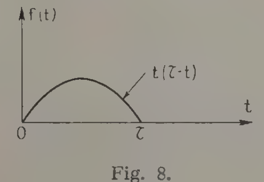


Fig. 8.

Un calcul de variation ([6]) permet alors de déterminer la fonction $f(t)$ (pourvue d'une dérivée seconde)

([5]) Dans ce dernier cas, la chambre à grille introduit en effet un retard systématique variable avec la direction d'émission de la particule.

([6]) Nous remercions M. Trocheris du Service de Physique Mathématique du C. E. A. qui a bien voulu effectuer ce calcul.

qui rend maximum le rapport $\frac{A s}{V_{eff}}$. Elle a pour expression (à un facteur près) :

$$f(t) = t(\tau - t) \quad (0 \leqq t \leqq \tau) \quad (fig.\ 8).$$

La réponse transitive optimum est donc constituée d'un arc de parabole.

Le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ prend alors sa valeur optimum

$$\frac{A s}{V_{eff}} = \frac{n e v_0}{C d \sqrt{2 k T R_{equiv}}} \left(\frac{\tau^3}{12}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

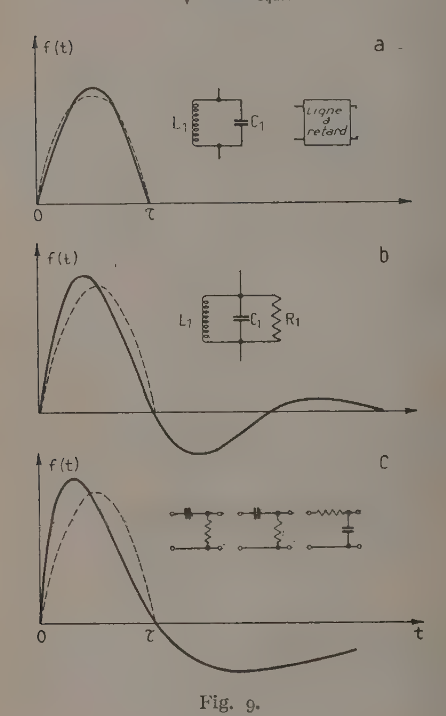


Fig. 9.

En posant $Q = ne$ et en remarquant que $d - R_0 = v_0 \tau$, l'erreur quadratique moyenne sur une charge s'écrit

$$\Delta Q = \frac{\sqrt{24}\, C d \sqrt{k T R_{equiv}}}{(d - R_0)\sqrt{\tau}}.$$

C. Circuits pratiques. — Nous avons envisagé divers circuits permettant d'approcher la réponse parabolique qui constitue l'optimum [7].

1° *Réponse en arche de sinusoïde.* — On l'obtiendra en utilisant un circuit oscillant de période 2τ suivi d'une ligne ouverte à son extrémité de retard total τ (*fig.* 9 *a*).

L'écart par rapport à la réponse optimum n'est que de 1,5 pour 100.

2° *Utilisation d'un circuit oscillant amorti.* — Si l'on utilise un circuit oscillant dont le degré d'amortissement est égal à 0,35 (*fig.* 9 *b*), l'écart par rapport à la réponse optimum est alors de 15 pour 100. La self L_1 et la résistance parallèle d'amortissement R_1 peuvent être calculées au moyen des formules pratiques suivantes :

$$L_1 = 0{,}09 \frac{\tau^2}{C_1}, \qquad R_1 = 0{,}425 \frac{\tau}{C_1},$$

3° *Circuit formé de deux circuits de différentiation identiques suivi d'un circuit d'intégration* (*fig.* 9 *c*). — Si l'on donne aux différentes constantes de temps du circuit de la figure les valeurs suivantes :

$$T_1 = T_2 = 0{,}6\tau, \quad T_3 = 0{,}6\, T_1 = 0{,}36\tau,$$

l'écart par rapport à la réponse optimum est égal à 30 pour 100.

Manuscrit reçu le 11 avril 1952.

[7] Pour chacun des circuits qui suivent nous nous plaçons dans les conditions de rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ les meilleures.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Elmore W. C. et Sands M. — Electronics, Mc Graw Hill, 1950.
[2] Rice S. O. — *Bell Syst. Tech. J.*, 1944, **23**, 282; 1945, **24**, 46.
[3] Campbell N. R. et Francis V. J. — *J. Inst. Elec. Eng.*, 1946, **93**, 45.
[4] Wilkinson D. H. — Ionisation chambers and counters. *Camb. Univ. Press* (1950).
[5] Sherr R. et Peterson R. — *Rev. Sc. Inst.*, 1947, **18**, 567.
[6] Alfven H. V. — *Z. Physik*, 1936, **99**, 24.
[7] Johnson E. A. et Johnson A. G. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 170.
[8] Milatz J. M. W. et Keller K. J. — *Physica*, 1942, **9**, 97.
Keller K. J. et Vesseur H. J. A. — *Physica*, 1943, **10**, 273.
Keller K. J. — *Physica*, 1947, **13**, 326.
[9] Van Heerden P. J. — *Thèse*, Utrecht, 1945.
[10] Wilson R. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 66.
[11] Caillat R., Lallemant C. et Valladas G. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 74.
Gillespie A. B. — *A. E. R. E.*, G/R 168.

LES OSCILLATEURS NON LINÉAIRES ET LE DIAGRAMME DE NYQUIST

Par A. BLAQUIÈRE.

Laboratoire de Radioélectricité de l'École Normale Supérieure, Paris.

Sommaire. — Ce travail a pour but la recherche de lois générales permettant l'étude de systèmes oscillants régis par des équations non linéaires. Les méthodes employées permettent d'établir rapidement et clairement tous les résultats classiques obtenus plus laborieusement par les méthodes traditionnelles, en particulier ceux relatifs à l'équation de van der Pol.

Nous commençons par rappeler les approximations linéaires classiques et la méthode de Nyquist sous sa forme originale, valables seulement lorsque les oscillations s'amorcent.

L'évolution du système est ensuite analysée entre l'amorçage et le régime permanent grâce à une généralisation de la méthode de Nyquist s'étendant au cas d'oscillateurs à loi non linéaire.

L'étude, faite sur des modèles simples (l'oscillateur de van der Pol est pris pour type), permet de déterminer :

1° La valeur de l'amplitude et de la pulsation en régime stabilisé;
2° Le temps de réaction à une petite perturbation;
3° La stabilité de fréquence;
4° La plage de synchronisation.

La portée plus générale des résultats est cependant soulignée.

I. L'AMORÇAGE DES OSCILLATIONS, LES APPROXIMATIONS LINÉAIRES CLASSIQUES.

A. — Pulsation complexe (rappel) : $\omega_1 + j\omega_2$ (ω_1, pulsation; ω_2, amortissement algébrique).

1. Pulsation réelle limite : condition d'accrochage voisine de la stabilité. — Les réseaux électriques plus ou moins compliqués qui constituent les oscillateurs radioélectriques renferment des éléments passifs : selfs, capacités, résistances et des éléments actifs tels que des lampes électroniques indispensables à l'entretien des oscillations. Il sera commode, pour la clarté de l'exposé, de grouper les éléments actifs d'une part, les éléments passifs d'autre part, et de réduire le réseau au schéma simple de la figure 1.

A et B sont deux quadripôles, convenablement associés, dont nous examinerons d'abord séparément le fonctionnement (*fig.* 2).

On sait qu'un quadripôle est une boîte pouvant renfermer des éléments actifs et passifs d'où sortent quatre bornes, deux d'entrée et deux de sortie. Si l'on applique entre les bornes, *a*, *b* d'entrée une différence de potentiel sinusoïdale $V_1 = A_1 \sin \omega t$, il en résulte une différence de potentiel V_2 entre les bornes de sortie *c* et *d*.

Cette différence de potentiel V_2 peut être déterminée aisément au moyen des équations classiques de l'électricité appliquées aux diverses branches du réseau constituant le quadripôle. Si tous les éléments dont il est formé obéissent à des lois linéaires, V_2 dépend linéairement de V_1, c'est donc, comme V_1, une fonction sinusoïdale du temps que nous mettrons sous la forme

$$V_2 = A_2 \sin(\omega t + \varphi).$$

En vertu du principe de superposition des régimes électriques, applicable à tous les systèmes linéaires, à un potentiel d'entrée de la forme

$$V_1 = A_1 \cos \omega t + j A_1 \sin \omega t,$$

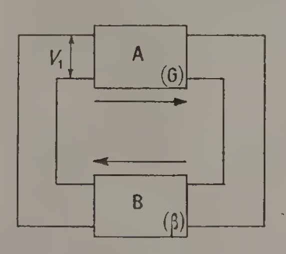


Fig. 1.

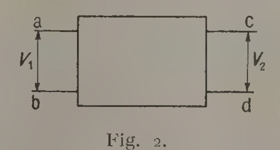


Fig. 2.

correspondra un potentiel de sortie

$$V_2 = A_2 \cos(\omega t + \varphi) + j A_2 \sin(\omega t + \varphi).$$

Une méthode bien connue consiste à donner à j la valeur imaginaire $\sqrt{-1}$, auquel cas V_1 et V_2 prennent les formes simples

$$V_1 = A_1 e^{j\omega t} \quad \text{et} \quad V_2 = A_2 e^{j(\omega t + \varphi)}.$$

Ces fonctions qui semblent, *a priori*, n'avoir aucun sens physique, sont d'un emploi très commode. Elles font intervenir simultanément les deux expres-

sions $A_1 \cos \omega t$ et $A_1 \sin \omega t$ et il suffit de ne conserver à la fin des calculs que l'une d'elles pour se ramener au cas concret où les potentiels sont réels.

Impédance de transfert complexe d'un quadripôle. — Le rapport du potentiel complexe de sortie

$$V_2 = A_2 \, e^{j(\omega t + \varphi)}$$

au potentiel complexe d'entrée correspondant

$$V_1 = A_1 \, e^{j\omega t},$$

est appelé « impédance de transfert complexe du quadripôle ». Nous poserons

$$T_i = \frac{V_2}{V_1} = \frac{A_2}{A_1} e^{j\varphi}$$

(φ dépendra généralement de ω).

Le terme « impédance de transfert complexe » est généralement remplacé par celui d' « atténuation complexe » dans le cas des quadripôles ne renfermant que des éléments passifs et de « gain complexe » lorsque le réseau renferme des lampes électroniques.

Coefficient de réaction d'un auto-oscillateur. — Considérons maintenant les deux quadripôles associés de la figure 1. A étant supposé actif, de gain complexe G_i et B passif, d'atténuation β_i. Ce système peut osciller pour des valeurs convenables de β_i et G_i que nous préciserons sur des exemples.

L'oscillation étant supposée d'amplitude et de pulsation constantes, soit

$$V_1 = A_1 \, e^{j\omega t}$$

le potentiel complexe d'entrée de A; son potentiel de sortie est

$$V_2 = G_i V_1,$$

V_2 est alors le potentiel complexe d'entrée de B, tandis que V_1 est son potentiel de sortie, et l'on a

$$V_1 = \beta_i V_2.$$

On en déduit l'équation bien connue qui donne la pulsation de l'oscillation qui s'établit

$$1 - \beta_i G_i = 0. \qquad (1)$$

Le produit $\beta_i G_i$ est appelé le « gain complexe total » de l'oscillateur et $1 - \beta_i G_i$ le « coefficient de réaction ».

L'équation (1) est équivalente à un système de deux équations obtenues en annulant les parties réelle et imaginaire pure du premier membre. On tire de ces deux équations la pulsation d'oscillation (réelle par hypothèse) et une condition supplémentaire entre les données des circuits : « la condition d'accrochage ». La condition d'accrochage ne pouvant être remplie en toute rigueur, le cas envisagé ici apparaît comme un cas limite physiquement irréalisable. On peut s'en approcher cependant si l'accrochage est extrêmement doux.

Application à un oscillateur classique. — Considérons, à titre d'exemple, l'oscillateur très simple de la figure 3. Le C. O. branché sur la grille est couplé par mutuelle induction au circuit de plaque.

Le quadripôle A du schéma initial se réduit ici à une seule lampe. La différence de potentiel V_1 est appliquée entre les bornes d'entrée grille et cathode, V_2 est la différence de potentiel entre les bornes de sortie plaque et cathode. On suppose, de plus, donnée la caractéristique de la lampe, courant de plaque i_2 fonction linéaire du potentiel de grille V_1 de la forme

$$i_2 = s V_1$$

(s, pente de la lampe).

On calcule aisément le gain complexe G_i de la lampe d'entretien

$$G_i = -j\omega L_2 s.$$

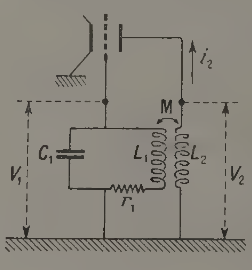


Fig. 3.

De même, le quadripôle B est le réseau que nous avons isolé sur la figure 4. Il est constitué par le C. O. de grille et la self de plaque couplés par mutuelle.

On trouve, de même, pour β_i

$$\beta_i = \frac{\dfrac{M}{L_2}}{1 - L_1 C_1 \omega^2 + j\omega r_1 C_1}$$

(L_1, C_1, r_1, self, capacité et résistance série du C. O.; L_2, self de plaque).

L'équation

$$1 - \beta_i G_i = 0 \qquad (1)'$$

donnant la pulsation de l'oscillation qui s'établit prend ici la forme

$$L_1 C_1 \omega^2 - j\omega (r_1 C_1 + Ms) - 1 = 0. \qquad (2)$$

Elle est équivalente au système de deux équations à une inconnue ω, obtenu en annulant les parties réelle et complexe du premier membre

$$L_1 C_1 \omega^2 - 1 = 0,$$
$$r_1 C_1 + Ms = 0.$$

De la première équation, on tire

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}}.$$

La deuxième exprime *la condition d'accrochage* bien connue.

2. Pulsation complexe : Condition d'accrochage très instable. — Dans la méthode suivie jusqu'ici nous avons postulé l'existence d'un régime d'oscillation sinusoïdal. Or un tel régime n'est possible que si la condition d'accrochage précédente est « exactement » vérifiée, ce qui serait physiquement irréalisable en toute rigueur.

En fait, nous devons, pour représenter plus correctement le cas réel, montrer que, au voisinage de l'accrochage, l'oscillation du système peut croître lentement en amplitude, ou bien tendre vers le repos. Le cas limite mis en évidence correspond à un cas théorique intermédiaire.

Il suffit, pour généraliser l'étude précédente, d'étendre la définition de l'impédance de transfert complexe d'un quadripôle au cas où la grandeur d'entrée est pseudo-sinusoïdale.

Soit, par exemple,

$$V = A_1 e^{-\omega_2 t} \sin \omega_1 t$$

le potentiel appliqué entre les bornes d'entrée du quadripôle, on voit qu'il peut être remplacé comme plus haut par le potentiel complexe

$$V = A_1 e^{-\omega_2 t} e^{j\omega_1 t} = A_1 e^{j(\omega_1 + j\omega_2)t}.$$

Les raisonnements qui nous ont conduit à la définition de l'impédance de transfert et à l'équation en ω, peuvent être repris ici sans modification à condition de poser

$$\omega = \omega_1 + j\omega_2,$$

c'est-à-dire de considérer la pulsation comme une grandeur complexe.

La forme de l'expression de l'impédance de transfert complexe d'un quadripôle restera donc la même, ainsi que celle de l'équation qui permet la détermination de ω lorsque les deux quadripôles A et B sont associés pour former un oscillateur.

Application à l'oscillateur précédent. — Dans l'exemple précédent, l'équation d'oscillation correspondant à un régime dont l'amplitude varie, reste

$$L_1 C_1 \omega^2 - j\omega(r_1 C_1 + Ms) - 1 = 0. \qquad (2)$$

Sa décomposition ne peut, cependant, plus se faire comme plus haut, il faut poser d'abord

$$\omega = \omega_1 + j\omega_2,$$

auquel cas cette équation devient

$$L_1 C_1(\omega_1^2 - \omega_2^2) + \omega_2(r_1 C_1 + Ms) - 1 + j[2 L_1 C_1 \omega_1 \omega_2 - \omega_1(r_1 C_1 + Ms)] = 0; \qquad (3)$$

on en tire le système

$$L_1 C_1(\omega_1^2 - \omega_2^2) + \omega_2(r_1 C_1 + Ms) - 1 = 0,$$
$$2 L_1 C_1 \omega_2 - (r_1 C_1 + Ms) = 0.$$

Ces deux équations à deux inconnues permettent le calcul de ω_1 et ω_2. En particulier, on voit que l'amplitude du régime transitoire qui s'établit est de la forme

$$A e^{-\omega_2 t} = A e^{-\frac{r_1 C_1 + Ms}{2 L_1 C_1} t}.$$

Fig. 4.

Si l'on a $r_1C_1 + Ms = 0$, on retrouve le cas traité précédemment où l'oscillation conserve une amplitude constante.

Si l'on a $r_1C_1 + Ms < 0$, les oscillations s'amorcent et croissent en amplitude.

Si l'on a $r_1C_1 + Ms > 0$, les oscillations ne peuvent s'amorcer et, si le régime initial a une amplitude finie, le système doit tendre vers le repos.

3. Graphique de Nyquist : exemple type. — Nous venons de voir que l'équation qui permet de calculer la pulsation de l'oscillateur pris comme exemple est

$$L_1 C_1 \omega^2 - j\omega(r_1 C_1 + Ms) - 1 = 0 \qquad (2)$$

et que cette pulsation, complexe dans le cas général, ne devient réelle que si la condition d'accrochage $r_1C_1 + Ms = 0$ est remplie.

On peut aussi étudier l'équation (2) par une

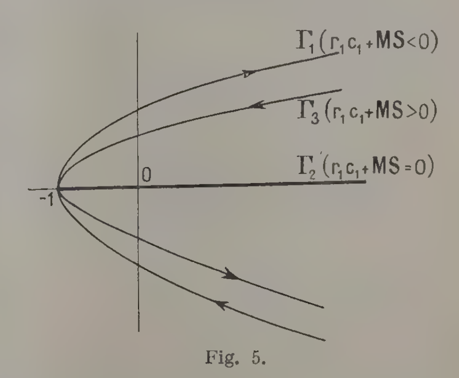


Fig. 5.

méthode graphique, due à Nyquist et savoir, par l'inspection d'une courbe, si la condition d'accrochage est vérifiée. Dans le cas contraire, il est possible de préciser la stabilité ou l'instabilité de l'oscillateur. Nous allons rappeler la méthode qui sera d'une extrême utilité lorsque nous envisagerons des équations plus compliquées.

Donnons à ω une valeur réelle arbitraire ω_r; le nombre complexe

$$H_i(\omega_r) \quad L_1 C_1 \omega_r^2 - j\omega_r(r_1 C_1 + Ms) - 1$$

obtenu en portant cette valeur ω_r dans le premier membre de l'équation précédente, a une image m sur le plan complexe.

Si ω_r varie, tout en restant réel, le point m décrit une courbe : le diagramme de Nyquist de l'oscillateur considéré.

Si, d'ailleurs, l'un des coefficients de l'équation (2), par exemple $(r_1C_1 + Ms)$, est susceptible de prendre diverses valeurs, à chacune de ces valeurs correspondra une courbe de Nyquist différente.

Nous avons représenté sur la figure 5, trois courbes de Nyquist Γ_1, Γ_2, Γ_3, pour trois valeurs : négative, nulle, positive de $r_1C_1 + Ms$.

Pour $r_1C_1 + Ms = 0$, à l'accrochage, la courbe Γ_2 se confond avec une portion de l'axe réel, elle passe, par suite, par l'origine O. Les courbes Γ_1 et Γ_3 tracées pour $r_1C_1 + Ms < 0$ et $r_1C_1 + Ms > 0$ ne passent ni l'une ni l'autre par O. Ce point, pour lequel on a $H_i = 0$, ne correspond pas, en effet, dans ces deux derniers cas, à une valeur réelle de ω.

Les courbes Γ_1 et Γ_3 relatives, la première à une oscillation d'amplitude croissante $(r_1C_1 + Ms < 0)$, la deuxième à une oscillation tendant vers le repos $(r_1C_1 + Ms > 0)$, ne diffèrent que par le sens de déplacement du point courant m quand ω_r varie de $-\infty$ à $+\infty$. De ce sens de parcours, peut être déduit un critère général de stabilité dont nous laisserons de côté l'étude ici [1].

Oscillateur à déphasage. — Nous appliquerons la méthode graphique, résumée dans le cas simple précédent, à un type d'oscillateur moins classique afin de montrer que son utilisation est très générale.

L'exemple choisi sera l'oscillateur à résistance et capacité représenté sur la figure 6.

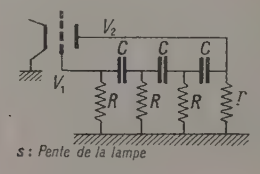


Fig. 6.

Ce système ne renferme plus le circuit oscillant usuel à résistance, self et capacité. Un réseau d'un type plus général permet de reporter sur la grille de la lampe d'entretien, une tension V_1 obtenue à partir de la tension de plaque V_2.

V_1 est déduit de V_2 par modification d'amplitude et de phase, ce qui revient à dire encore que le circuit de réaction déduit V_1 de V_2 par atténuation complexe.

Le calcul du coefficient d'atténuation complexe donne :

$$\beta_i = \frac{-j\omega^3 R^3 C^3}{-j\omega^3 R^3 C^3 - 6R^2C^2\omega^2 + 5j\omega RC + 1}.$$

(la signification des lettres est indiquée sur le dessin). Cette expression, jointe au gain complexe de la

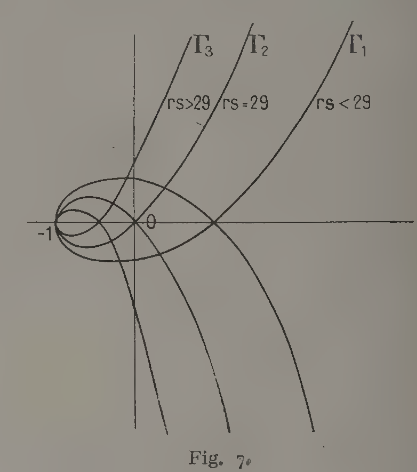


Fig. 7.

lampe, qui vaut ici, lorsque la résistance de charge r est faible,

$$G_i = -rs$$

permet de déterminer le coefficient de réaction complexe de l'oscillateur et, par suite, son équation aux pulsations qui est de la forme

$$jR^3C^3(1 + rs)\omega^3 + 6R^2C^2\omega^2 - j5RC\omega - 1 = 0.$$

Cette équation du troisième degré est équivalente, lorsque ω est réel, au système suivant obtenu en annulant les parties réelle et imaginaire pure de son premier membre :

$$6R^2C^2\omega^2 - 1 = 0,$$
$$R^2C^2(1 + rs)\omega^2 - 5 = 0.$$

Comme nous l'avons indiqué plus haut, on peut obtenir ainsi la valeur de la pulsation à l'accrochage et la condition d'accrochage. De la première équation, on tire, en effet,

$$\omega = \frac{1}{RC\sqrt{6}}.$$

Portant cette valeur dans la deuxième, on trouve, pour condition d'accrochage,

$$rs = 29.$$

Nous avons encore représenté (*fig.* 7) trois courbes de Nyquist Γ_1, Γ_2, Γ_3, pour des valeurs différentes de rs :

$$rs < 29, \qquad rs = 29, \qquad rs > 29.$$

Nous constatons que seule la courbe correspondant

à l'accrochage passe par O. Du sens de parcours des deux autres courbes, quand ω_r varie de $-\infty$ à $+\infty$, peut être déduit la stabilité ou l'instabilité de l'oscillateur.

Plus généralement, l'équation qui donne ω peut être écrite sous la forme réduite :

$$H_i(\omega) = 0.$$

Nous représentons alors sur le plan complexe la courbe obtenue en portant dans $H_i(\omega)$ les valeurs réelles de ω, les points de cette courbe ayant pour affixes $H_i(\omega$ réel).

A l'accrochage, l'équation

$$H_i(\omega) = 0$$

a une racine réelle en ω et la courbe de Nyquist passe par O.

Lorsque la condition d'accrochage n'est pas remplie, l'origine O $(H_i = 0)$ correspond à une valeur de ω complexe

$$\omega = \omega_1 + j\omega_2$$

dont on déduit aisément, selon que ω_2 est négatif ou positif, l'instabilité ou la stabilité de l'oscillateur La courbe ne passe pas par O dans ce cas.

B. — Opérateur différentiel représentatif d'un oscillateur.

1. La méthode directe et ses liens avec la méthode précédente. — Une méthode plus directe pour étudier un oscillateur consiste à écrire les équations de Kirchhoff du réseau qui le constitue sous leur forme différentielle.

On obtient, en définitive, l'équation d'oscillation sous la forme d'une équation différentielle, qui est linéaire si tous les éléments du réseau obéissent à des lois linéaires.

Nous allons vérifier sur l'exemple type choisi plus haut, que cette façon de procéder est formellement identique à la précédente.

Gain symbolique de la lampe amplificatrice. — La relation entre la tension de sortie V_2 et la tension d'entrée V_1 est

$$V_2 = -L_2 s \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} V_1; \qquad (4)$$

nous poserons symboliquement

$$G_{\text{op}} = -L_2 s \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t};$$

G_{op} est le « gain symbolique du système d'entretien ».

Atténuation symbolique du réseau passif. — De même, la relation entre la tension de sortie V_1 et la tension d'entrée V_2 du réseau passif est

$$L_1 C_1 \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} V_1 + r_1 C_1 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} V_1 + V_1 = \frac{M}{L_2} V_2, \qquad (5)$$

nous poserons aussi

$$\beta_{\text{op}} = \frac{\dfrac{M}{L_2}}{L_1 C_1 \dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} + r_1 C_1 \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + 1},$$

ce qui revient à écrire l'équation différentielle ci-dessus sous la forme symbolique

$$V_1 = \frac{\dfrac{M}{L_2}}{L_1 C_1 \dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} + r_1 C_1 \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + 1} V_2.$$

L'équation d'oscillation, déterminée facilement à partir des équations (4) et (5),

$$\left[L_1 C_1 \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} + (r_1 C_1 + Ms)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + 1\right] V_1 = 0$$

peut être mise sous la forme symbolique

$$(1 - \beta_{\text{op}} G_{\text{op}}) V_1 = 0. \qquad (6)$$

On voit alors que, dans le cas où V_1 est de la forme $A_1\, \mathrm{e}^{j\omega t}$, on a

$$\frac{\mathrm{d}V_1}{\mathrm{d}t} = j\omega A_1\, \mathrm{e}^{j\omega t}, \qquad \frac{\mathrm{d}^2 V_1}{\mathrm{d}t^2} = (j\omega)^2 A_1\, \mathrm{e}^{j\omega t}, \qquad \dots$$

L'opération du symbole $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ sur V_1 est, dans ce cas, équivalente à la multiplication de V_1 par $j\omega$ et $\left(\frac{d^m}{dt^m}\right)$ équivaut, de même, à la multiplication de V_1 par $(j\omega)^m$.

G_{op} et β_{op} peuvent être remplacés par les valeurs complexes G_i et β_i calculées plus haut et l'équation différentielle de l'oscillateur par l'équation complexe déjà rencontrée

$$1 - \beta_i G_i = 0.$$

2. Symbolisme de l'opérateur différentiel. — Nous pouvons résumer maintenant la méthode développée jusque-là sur un exemple et la donner sous une forme plus générale. Un oscillateur étant réduit au schéma 1, nous supposerons toujours donnés le gain et l'atténuation symbolique G_{op} et β_{op} de A et B sous la forme $\dfrac{\sum_j a_j p^j}{\sum_k b_k p^k}$, p^m désignant le symbole $\frac{d^m}{dt^m}$, a_j et b_k des coefficients constants.

Cette expression généralise les coefficients de transfert symboliques G_{op} et β_{op} déterminés dans l'exemple précédent.

Ayant choisi une variable, par exemple le potentiel d'entrée V de A, nous écrirons l'équation d'oscillation

$$(1 - \beta_{\text{op}} G_{\text{op}}) V = 0$$

sous la forme réduite

$$H_{op} V = 0 \quad (7)$$

en posant

$$H_{op} = 1 - \beta_{op} G_{op}.$$

Nous chercherons ensuite une solution de cette équation de la forme $V = a_0 e^{pt}$, a_0 étant réel et p égal à $j\omega$ (ω réel). $H_{op} V = 0$ s'écrit alors

$$H_i V = 0, \quad (8)$$

H_i étant la grandeur complexe obtenue en remplaçant dans H_{op} les dérivées premières, secondes, etc. par p, p^2, ...

Par suite, l'équation (7) peut être remplacée par

$$H_i = 0, \quad \text{qui permet le calcul de } \omega. \quad (9)$$

Elle est équivalente à deux équations à une inconnue ω, obtenues en annulant les parties réelles et complexes de H_i.

Nous nous placerons dans le cas pratique où la pulsation ω peut être déterminée de façon unique; la condition de compatibilité des deux équations précédentes donne alors la condition d'accrochage.

En fait, la condition d'accrochage n'est jamais exactement vérifiée et l'équation $H_i = 0$ n'admet pas, en toute rigueur, de solution réelle en ω. On peut trouver cependant, dans ce cas, une solution complexe

$$\omega = \omega_1 + j\omega_2.$$

Il en résulte pour V une expression de la forme

$$V = a_0 \, e^{-\omega_2 t} \, e^{j\omega_1 t},$$

dont l'amplitude $|V| = a_0 \, e^{-\omega_2 t}$ est une fonction du temps, croissante ou décroissante selon que ω_2 est négatif ou positif.

L'oscillateur est instable dans le premier cas, stable dans le second, et indifférent dans le cas théorique limite où la condition d'accrochage serait exactement vérifiée.

II. ÉVOLUTION DES OSCILLATIONS ENTRE L'AMORÇAGE ET LE RÉGIME PERMANENT.

A. — **Définition du diagramme de Nyquist.**

1. **Deux classes de mécanismes limiteurs d'amplitude.** — Nous venons de voir que si les équations qui régissent un autooscillateur sont linéaires, l'oscillation libre ne peut atteindre un régime stable. Elle tend, soit à disparaître, soit à croître indéfiniment en amplitude.

Les oscillateurs utilisés en radioélectricité ont toujours, cependant, une amplitude limitée. Il est facile d'expliquer cette limitation par la présence, dans les circuits, d'éléments obéissant à des lois non linéaires. S'il s'agit, par exemple, d'un oscillateur à lampes, la courbure des caractéristiques intervient pour stabiliser le régime.

L'équation différentielle qui régit l'oscillation d'un système réel n'est donc jamais, en toute rigueur, linéaire et son étude, généralement très compliquée, ne peut plus être faite par la méthode de Nyquist sous sa forme classique. Nous essaierons néanmoins d'étendre la méthode à ce cas et choisirons, là encore, quelques exemples simples avant d'aborder un exposé plus général.

Remarquons d'abord cependant, que deux classes de mécanismes limiteurs d'amplitude pourront être rencontrées.

Dans le premier exemple que nous examinerons, nous supposerons qu'il existe un filtre d'enveloppe. La limitation est donc assurée, pour ce type d'oscillateur, soit par l'amplitude a, soit par une fonction simple de l'amplitude (par exemple a^2).

Cela nous permettra d'introduire un paramètre limiteur à variation lente et continue, dont l'emploi sera précieux pour la généralisation que nous avons en vue.

Dans le deuxième exemple, c'est la variable V_1 elle-même qui contrôlera l'amplitude. L'introduction d'un paramètre limiteur analogue au précédent sera moins directe. On pourra le faire apparaître cependant, tant que l'oscillation restera pseudo-sinusoïdale, en prenant la moyenne de V_1 sur chaque pseudo-période.

2. **Exemple type d'un limiteur à filtre d'enveloppe.** — Reprenons l'oscillateur considéré plus haut, celui de la figure 3 et ajoutons-y un mécanisme de réaction fonction de l'amplitude d'oscillation.

L'équation linéaire

$$L_1 C_1 \frac{d^2 V_1}{dt^2} + (r_1 C_1 + Ms) \frac{dV_1}{dt} + V_1 = 0$$

devra être modifiée, remplacée, par exemple [2], par

$$L_1 C_1 \frac{d^2 V_1}{dt^2} + (r_1 C_1 + Ms)(1 - ma^2) \frac{dV_1}{dt} + V_1 = 0,$$

m étant un coefficient caractéristique du système de contrôle choisi. Si ma^2 tend vers 1, par suite de la croissance de l'amplitude a, le terme résistant devient nul et l'oscillation se stabilise pour

$$a = \frac{1}{\sqrt{m}}.$$

Un exemple simple de ce cas est obtenu en ajoutant à l'oscillateur pris antérieurement comme type (*fig.* 3), un système à résistance et capacité en parallèle (*fig.* 8) apportant par sa grande constante de temps une polarisation automatique de grille.

Linéarisation de l'opérateur différentiel représentatif. — Sur un intervalle de temps assez court, pendant lequel l'amplitude d'oscillation reste voisine

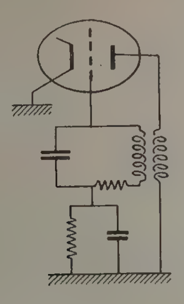


Fig. 8.

d'une valeur a_t, on peut remplacer l'équation non linéaire précédente par l'équation linéaire

$$L_1 C_1 \frac{d^2 V_1}{dt^2} + (r_1 C_1 + Ms)(1 - m a_t^2)\frac{dV_1}{dt} + V_1 = 0,$$

où l'on a donné à a la valeur constante a_t.

L'oscillation pseudo-sinusoïdale représentée par cette équation linéaire a une amplitude qui varie exponentiellement avec le temps (*fig.* 9). Elle ne coïncide avec l'oscillation du système considéré que lorsque l'amplitude de cette dernière est voisine de a_t.

Nous l'appellerons « oscillation pseudo-sinusoïdale tangente au phénomène » par $a = a_t$, et l'équation linéaire correspondante, « équation linéaire tangente ».

On est alors conduit à généraliser l'étude de Nyquist, précédemment résumée, au cas où l'équation d'oscillation, non linéaire, a la forme choisie comme exemple. Il suffira, pour chaque valeur de a (soit a_t une telle valeur), de remplacer l'équation donnée par l'équation linéaire tangente, auquel cas l'équation différentielle de l'oscillation peut être remplacée, comme nous l'avons vu plus haut, par l'équation symbolique

$$\left[L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1 - m a_t^2 (r_1 C_1 + Ms)\frac{d}{dt}\right] V_1 = 0.$$

a_t

Fig. 9.

La pulsation complexe correspondante est encore donnée par l'équation

$$-L_1 C_1 \omega^2 + (r_1 C_1 + Ms) j\omega + 1 - m a_t^2 (r_1 C_1 + Ms) j\omega = 0$$

déduite de la forme symbolique en remplaçant $\frac{d}{dt}$ et $\frac{d^2}{dt^2}$ par $j\omega$ et $(j\omega)^2$.

Une différence profonde entre le cas envisagé ici et le cas étudié antérieurement (système à loi linéaire) tient au fait que, ici, pour chaque valeur de a_t la pulsation complexe, tirée de cette équation, a une valeur différente.

Cette pulsation complexe varie donc avec l'amplitude.

Déformation lente du diagramme de Nyquist entre l'accrochage et le régime permanent. — Nous construirons, pour $a = a_t$, le diagramme de Nyquist de

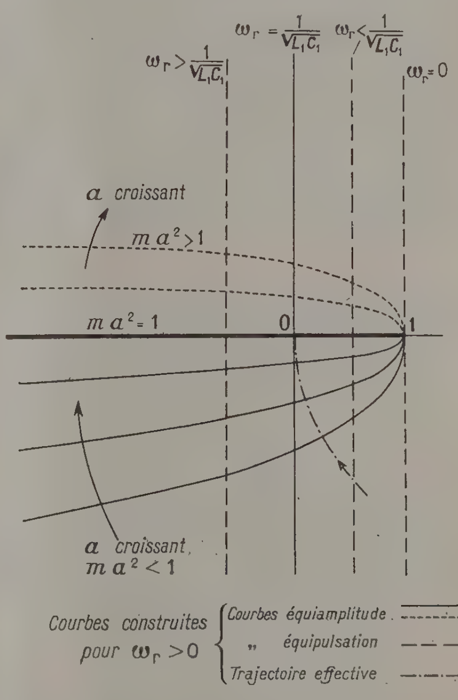


Fig. 10.

l'équation linéaire tangente. Le point courant de cette courbe aura pour affixe

$$Z = -L_1 C_1 \omega_r^2 + 1 + j\omega_r (r_1 C_1 + Ms)(1 - m a_t^2)$$

(ω_r désignant une valeur réelle variable donnée à ω).

Lorsque a_t varie au cours du temps, la courbe ainsi obtenue se déforme, engendrant une famille à un paramètre.

La figure 10 représente quelques courbes de la famille. On ne doit pas confondre ce schéma avec celui de la figure 5, pour lequel les diverses courbes correspondaient à des réglages différents d'un oscillateur. Ici, il s'agit d'un oscillateur donné, inva-

riable, et les courbes correspondent à divers états de son évolution.

En résumé, l'équation d'oscillation est toujours mise sous la forme $H_{op}V = 0$. La différence entre un système à loi linéaire et un système à loi non linéaire est marquée par la présence du paramètre a_t dans l'expression

$$H_{op} = f\left(\frac{d}{dt}, \frac{d^2}{dt^2}, \cdots\right).$$

L'équation aux pulsations, déduite de l'équation d'oscillation sera, par suite, écrite

$$H_i(a_t, \omega) = 0,$$

ce qui permet de remplacer la courbe unique de Nyquist, construite précédemment à partir de l'affixe $H_i(\omega_r)$ d'un point courant m, par la famille de courbes à un paramètre engendrée par le point d'affixe $H_i(a_t, \omega_r)$. Nous complèterons le diagramme en représentant les lieux des points pour lesquels ω_r a une valeur donnée, lorsque a_t varie. Nous joignons ainsi à la famille des courbes équiamplitude précédentes, une deuxième famille, celle des courbes équipulsation dépendant du paramètre ω_r (*fig.* 10).

3. **Cas d'un limiteur sans filtre d'enveloppe : exemple de l'oscillateur de van der Pol.** — Un autre type classique d'oscillateur est celui que nous avons choisi comme premier exemple, sans dispositif de contrôle supplémentaire; son étude nous conduira, bien que plus laborieusement, à des résultats de la même forme.

Nous avons écrit plus haut son équation d'oscillation en supposant que la caractéristique de la lampe est donnée par l'équation linéaire $i_2 = sV_1$. Nous tiendrons compte ici de la courbure de la caractéristique en la représentant par les premiers termes d'un développement en série. Soit

$$i_2 = sV_1 + bV_1^3$$

(s, pente de la lampe; b, coefficient constant) ce développement, dans lequel nous avons supprimé, par souci de simplicité, le terme en V_1^2. Cette simplification est d'ailleurs justifiée dans de nombreux cas pratiques, il suffit, pour s'y ramener, d'employer un montage push-pull. L'équation d'oscillation prend alors la forme

$$L_1C_1\frac{d^2V_1}{dt^2} + (Ms + r_1C_1 + 3MbV_1^2)\frac{dV_1}{dt} + V_1 = 0$$

ou

$$L_1C_1\frac{d^2V_1}{dt^2} + (Ms + r_1C_1)\frac{dV_1}{dt} + V_1 + Mb\frac{d}{dt}(V_1^3) = 0.$$

Equation linéaire tangente. — On peut vérifier encore (appendice) qu'il est possible d'approcher l'oscillation réelle, pour chaque valeur a_t de son amplitude, par une pseudo-sinusoïde tangente dont l'amplitude varie exponentiellement, l'équation linéaire tangente ayant ici la forme

$$L_1C_1\frac{d^2V_1}{dt^2} + \left(Ms + r_1C_1 + \frac{3Mb}{4}a_t^2\right)\frac{dV_1}{dt} + V_1 = 0.$$

D'une façon plus générale, on peut poser

$$(H_1)_{op} = L_1C_1\frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1C_1)\frac{d}{dt} + 1,$$

$$(H_3)_{op} = Mb\frac{d}{dt}$$

et écrire l'équation d'oscillation

$$(H_1)_{op}V_1 + (H_3)_{op}V_1^3 = 0.$$

La pratique montre qu'un grand nombre d'oscillateurs non linéaires peuvent être décrits au moyen d'un développement de cette forme. L'équation linéaire tangente est alors

$$(H_1)_{op}V_1 + \frac{3}{4}a_t^2(H_3)_{op}V_1 = 0.$$

Diagramme de Nyquist à un paramètre. — On pourra encore construire, pour chaque valeur a_t de l'amplitude, le diagramme de Nyquist déduit de cette dernière équation et obtenir ainsi, comme plus haut, une famille de courbes équiamplitude et de courbes équipulsation, chacune à un paramètre.

La généralisation de l'étude de Nyquist nous a donc conduit à faire correspondre à un oscillateur en état d'évolution, une courbe qui, elle aussi, évolue. A des propriétés géométriques de cette dernière correspondront des propriétés physiques du système réel.

Ce diagramme mobile ayant été défini sur deux exemples, nous allons maintenant en étudier quelques propriétés en envisageant toujours des cas concrets.

B. — Utilisation du diagramme de Nyquist mobile.

1. **Valeur de l'amplitude (a_s) et de la pulsation (ω_s) en régime stabilisé.** — Pour chaque valeur a_t de l'amplitude d'oscillation, on peut tirer de l'équation aux pulsations

$$H_i(\omega, a_t) = 0$$

déduite comme nous l'avons vu de l'équation linéaire tangente, une valeur de ω généralement complexe.

Soit $\omega = \omega_1 + j\omega_2$ cette pulsation complexe, elle indique que la pseudo-sinusoïde tangente, de pulsation réelle ω_1, a une amplitude qui varie comme $e^{-\omega_2 t}$.

Un état de régime stable sera donc atteint lorsque ω_2 sera nul, c'est-à-dire lorsque l'équation aux pulsations admettra une racine réelle. Ce cas ne peut être rencontré que pour des valeurs convenables de a_t et il est facile de voir que le diagramme de Nyquist correspondant passe par l'origine. La détermination de ces valeurs peut se faire aisément

comme nous allons le voir en poursuivant l'étude de l'exemple précédent.

L'équation aux pulsations, déduite de l'équation linéaire tangente, est ici

$$-L_1C_1\omega^2+1+j\omega(Ms+r_1C_1)+\frac{3Mb}{4}a_i^2 j\omega=0.$$

Lorsque ω est réel, elle est équivalente au système suivant :

$$1-L_1C_1\omega^2=0,$$

$$Ms+r_1C_1+\frac{3Mb}{4}a_i^2=0;$$

on en tire les valeurs bien connues de l'amplitude et de la pulsation du régime stabilisé [2]

$$a_s=2\sqrt{-\frac{Ms+r_1C_1}{3Mb}}, \qquad \omega_s=\sqrt{\frac{1}{L_1C_1}}.$$

Ce sont les conditions pour lesquelles la courbe de Nyquist correspondante passe par l'origine.

En résumé, pour $a_i=0$, l'équation aux pulsations s'écrit

$$H_i(\omega)=0.$$

Elle correspond au cas où, l'amplitude étant faible, l'oscillateur est régi par une loi très sensiblement linéaire.

Si nous supposons que le régime qu'elle définit est instable, c'est-à-dire qu'elle n'admet pas de solution réelle en ω, l'amplitude va croître.

Le diagramme de Nyquist initial va se déformer jusqu'au moment où l'équation

$$H_i(\omega, a_i)=0$$

admettra une solution réelle en ω. A ce moment, le diagramme mobile passe par l'origine.

2. **Application à l'oscillateur à quartz de Pierce.** — Les exemples simples choisis jusque-là

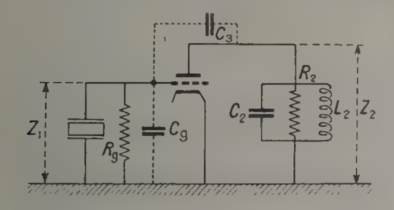


Fig. 11.

nous ont servi à illustrer la généralisation de la méthode de Nyquist et à montrer son application sur des cas précis. Avant de la développer plus longuement, nous étudierons par ce moyen un problème moins classique : la stabilisation en amplitude de l'oscillateur à quartz, de Pierce.

L'oscillateur envisagé contient un quartz branché entre la grille et la cathode d'une lampe suivant la figure 11.

Lorsque la caractéristique de la lampe peut être assimilée à une droite, le circuit précédent peut être représenté par le schéma réduit ci-dessous (*fig.* 12) : Z_1, Z_2, Z_3 sont des impédances que nous supposerons données sous forme symbolique.

Nous supposerons encore ici que la caractéristique est courbe, ce qui introduit une stabilisation de l'amplitude.

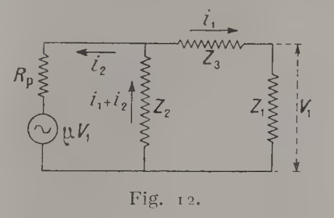


Fig. 12.

Aux deux équations de Kirchhoff :

$$i_1=-\frac{Z_2}{Z_s}i_2 \quad (\text{on a posé } Z_s=Z_1+Z_2+Z_3),$$

$$V_1=i_1Z_1,$$

qui restent linéaires quelle que soit l'amplitude d'oscillation, nous devons joindre l'équation exprimant l'influence de la lampe.

La caractéristique courbe sera encore représentée par

$$i_2=sV_1+bV_1^3.$$

Cette expression, jointe aux équations des circuits permet d'obtenir l'équation d'oscillation

$$(Z_s+sZ_1Z_2)V_1+bZ_1Z_2V_1^3=0.$$

On posera ici

$$(H_1)_{op}=Z_s+sZ_1Z_2,$$

$$(H_3)_{op}=bZ_1Z_2.$$

Pour obtenir l'amplitude et la pulsation du régime stabilisé, on remplacera $(H_1)_{op}$ et $(H_3)_{op}$, c'est-à-dire Z_1, Z_2, Z_3, par les valeurs complexes correspondantes et l'équation différentielle qui régit l'oscillation par l'équation complexe

$$(Z_s+sZ_1Z_2)_i+\frac{3a^2}{4}(bZ_1Z_2)_i=0$$

(l'indice i indiquant le passage aux valeurs complexes).

Avec les valeurs complexes de Z_1, Z_2, Z_3, données par [3]

$$\frac{1}{Z_1}=\frac{1}{Z_c}+\frac{1}{R_g}+j\omega C_g;$$

$$\frac{1}{Z_2}=\frac{1}{j\omega L_2}+j\omega C_2+\frac{1}{R_2},$$

$$\frac{1}{Z_3}=j\omega C_3,$$

$$\frac{1}{Z_c}=\frac{R_1-j\left[\omega L_1-\frac{1}{\omega C_1}-\frac{1}{\omega(C_0+C_4)}\right]}{R_1^2+\left[\omega L_1-\frac{1}{\omega C_1}-\frac{1}{\omega(C_0+C_4)}\right]^2}\left(\frac{C_4}{C_0+C_4}\right)^2$$

$$+j\omega\frac{C_0C_4}{C_0+C_4}$$

(la signification des lettres est indiquée sur les schémas 11, 12 et 13). L'amplitude stabilisée a_s est donnée par

$$-\frac{3b}{4}a_s^2 = s - \frac{1 - L_2C_2\omega^2}{L_2C_3\omega^2}\left\{\frac{1}{R_g} + \frac{R_1}{\left[\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1} - \frac{1}{\omega(C_0+C_4)}\right]^2}\left(\frac{C_4}{C_0+C_4}\right)^2\right\}$$
$$-\frac{1}{(R_2\omega C_3)^2}\,\frac{L_2C_3\omega^2}{1 - L_2C_2\omega^2}\left\{\frac{1}{R_g} + \frac{R_1}{\left[\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1} - \frac{1}{\omega(C_0+C_4)}\right]^2}\left(\frac{C_4}{C_0+C_4}\right)^2\right\}.$$

ω étant la pulsation imposée par le quartz. Cette expression permet, en particulier, d'étudier la variation de l'amplitude stabilisée en fonction d'un paramètre du circuit, C_2 par exemple. Les résultats sont représentés sur le graphique de la figure 14.

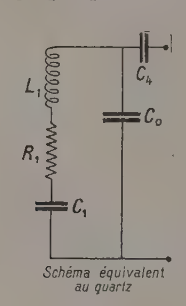


Fig. 13.

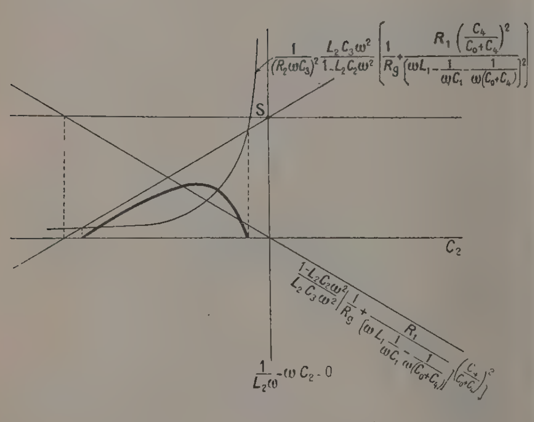


Fig. 14.

3. **Temps de réaction à une petite perturbation.** — L'oscillation naturelle, tant qu'elle n'a pas atteint un régime stable, a été assimilée, pendant un court laps de temps, à une pseudo-sinusoïde dont l'amplitude varie exponentiellement avec le temps (*fig.* 9). La constante de temps τ_1 de cette pseudo-sinusoïde tangente au phénomène réel servira à définir, pour l'oscillation réelle, une constante de temps instantanée.

Pour chaque valeur a_t de l'amplitude existe une pseudo-sinusoïde tangente différente. La constante de temps τ_1 varie donc avec l'amplitude et nous renseigne, à chaque instant, sur la vitesse d'évolution de l'oscillation.

On peut définir une autre constante de temps [2] τ_2, liée à la vitesse avec laquelle l'oscillateur, dérangé de son état de régime stable supposé atteint, revient vers cette position d'équilibre. Il existe évidemment une relation entre ces deux constantes. La seconde sera déduite de l'expression trouvée pour la première.

Régime exponentiel tangent (constante de temps τ_1). — Revenons à l'oscillateur type de la figure 3, dont l'équation aux pulsations est

$$-L_1C_1\omega^2 + 1 + j\omega(Ms + r_1C_1) + \frac{3Mb}{4}a_t^2 j\omega = 0.$$

Nous avons vu que, tant que le régime stabilisé n'est pas atteint, ω est complexe. Posant toujours $\omega = \omega_1 + j\omega_2$ et portant dans cette équation, on obtient

$$1 - L_1C_1[\omega_1^2 - \omega_2^2] - \omega_2(Ms + r_1C_1) - \frac{3Mb}{4}a_t^2\omega_2$$
$$-2jL_1C_1\omega_1\omega_2 + j\omega_1(Ms + r_1C_1) + j\omega_1\frac{3Mb}{4}a_t^2 = 0.$$

L'annulation des parties réelle et complexe du premier membre donne un système permettant la détermination de ω_1 et ω_2 pour chaque valeur arbitrairement choisie de a_t

$$\left.\begin{aligned} 1 - L_1C_1(\omega_1^2 - \omega_2^2) - \omega_2\left(Ms + r_1C_1 + \frac{3Mb}{4}a_t^2\right) &= 0,\\ -2L_1C_1\omega_2 + \left(Ms + r_1C_1 + \frac{3Mb\,a_t^2}{4}\right) &= 0.\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

De la seconde, on tire

$$\omega_2 = \frac{Ms + r_1C_1 + \frac{3Mb}{4}a_t^2}{2L_1C_1}.$$

Au voisinage de la valeur a_t, l'amplitude de la pseudo-sinusoïde tangente croît donc comme

$$e^{-\omega_2 t} = e^{-\frac{Ms + r_1C_1 + \frac{3Mb}{4}a_t^2}{2L_1C_1}t},$$

d'où sa constante de temps

$$\tau_1 = \frac{-2L_1C_1}{Ms + r_1C_1 + \frac{3Mb}{4}a_t^2},$$

que l'on peut écrire, en faisant apparaître la

valeur a_s de l'amplitude stabilisée calculée plus haut

$$\tau_1 = \frac{-2L_1C_1}{Ms + r_1C_1} \frac{1}{1 - \frac{a_t^2}{a_s^2}}.$$

Evolution réelle du système (pseudo-constante de temps τ_2). — On détermine simplement, comme nous allons le voir, la loi de variation de l'amplitude du phénomène réel avec le temps (courbe en trait plein de la figure 9) et la deuxième constante de temps τ_2. Soit $a(t)$ cette loi de variation, qui ne se confond avec celle de la pseudo-sinusoïde tangente qu'au voisinage de a_t.

Au point considéré, il existe entre a_t et la pente $\left(\frac{da}{dt}\right)_{a=a_t}$ la relation

$$\frac{1}{a_t}\left(\frac{da}{dt}\right)_{a=a_t} = \frac{1}{\tau_1},$$

puisque l'exponentielle en pointillé et la courbe réelle en trait plein ont même tangente (*fig.* 9). Cette relation s'écrit ici, en remplaçant τ_1 par la valeur calculée ci-dessus

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{a=a_t} + \frac{Ms + r_1C_1}{2L_1C_1}\left(1 - \frac{a_t^2}{a_s^2}\right) a_t = 0.$$

Comme elle est valable quel que soit a_t, l'équation différentielle qui permet de déterminer la loi de variation $a(t)$ représentée par la courbe en trait plein est

$$a' + \frac{Ms + r_1C_1}{2L_1C_1}\left(1 - \frac{a^2}{a_s^2}\right) a = 0.$$

On retrouve ainsi une équation bien connue [2], d'où l'on tire aisément la valeur classique de la deuxième constante de temps

$$\tau_2 = \frac{-L_1C_1}{Ms + r_1C_1}.$$

Ces déterminations peuvent se passer d'une interprétation graphique qui, dans les cas simples choisis, ne sert qu'à résumer le résultat algébrique, en lui donnant une forme plus concrète.

On peut noter cependant que ces constantes de temps précisent, en même temps que la loi d'évolution de l'amplitude, la loi de variation du diagramme mobile.

Le calcul de τ_2 permet l'évaluation de la puissance de bruit de l'auto-oscillateur lorsque l'on envisage, par exemple, l'effet de grenaille, l'effet d'agitation thermique dans les résistances, etc. Quelle que soit la source de bruit, on peut, en effet, réduire à une succession de chocs élémentaires la perturbation qu'elle apporte au régime de l'oscillateur. Celui-ci, dérangé par chaque choc élémentaire de son état d'équilibre stable, tend ensuite à y revenir avec la constante de temps τ_2. La détermination de la puissance de bruit présente donc une grande analogie avec celle d'un pendule amorti de même constante de temps, d'où l'intérêt de connaître τ_2.

4. Stabilité de fréquence ; loi fréquence-amplitude. — Dans le paragraphe précédent, nous avons porté notre attention sur la partie imaginaire pure de ω. Sa partie réelle ω_1 est aussi d'un grand intérêt, puisqu'elle représente la pulsation au sens le plus courant de la pseudo-sinusoïde tangente : $\frac{2\pi}{T}$ si T en désigne la pseudo-période.

De même que ω_2 nous a permis de définir plus haut la constante de temps instantanée de l'oscillation naturelle, cette pulsation réelle ω_1 permet d'en définir la pulsation réelle instantanée. Comme ω_2, elle varie avec l'amplitude a_t et c'est cette dépendance que nous étudierons ici.

La valeur de ω_1 pour l'exemple choisi est immédiatement tirée du système (10), on trouve

$$\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{L_1C_1}}\sqrt{1 - \frac{\left(Ms + r_1C_1 + \frac{3Mb}{4}a_t^2\right)^2}{4L_1C_1}}$$

ou, en faisant intervenir la valeur a_s de l'amplitude stabilisée,

$$\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{L_1C_1}}\sqrt{1 - \frac{(Ms + r_1C_1)^2}{4L_1C_1}\left(1 - \frac{a_t^2}{a_s^2}\right)^2}.$$

Cette relation entre la pulsation réelle et l'amplitude peut être traduite sur le diagramme mobile : à chaque valeur réelle ω_1 correspond, en effet, un point particulier du diagramme de Nyquist tracé pour la valeur a_t considérée. Ce point décrit, lorsque a_t varie, une courbe qui sera appelée « trajectoire effective de l'oscillateur »; elle est représentée en trait mixte sur la figure 10.

Pour $a_t = a_s$, ω_1 est la pulsation du régime stabilisé, qui vaut

$$\omega_s = \frac{1}{\sqrt{L_1C_1}},$$

Pour $a_t = 0$, ω_1 vaut

$$\omega_s\sqrt{1 - \frac{(Ms + r_1C_1)^2}{4L_1C_1}}.$$

c'est la pulsation de l'oscillation au moment où elle s'amorce, et l'on peut suivre, sur le graphique, la dérive de fréquence de l'oscillateur entre l'amorçage et la stabilisation de son régime.

La loi fréquence-amplitude, mise en évidence ici, impose une limite ultime à la stabilité de fréquence de l'oscillateur. En effet, toute variation de son amplitude de régime, par exemple la fluctuation due à une source de bruit, entraîne une modification de sa fréquence. Si l'oscillateur est utilisé comme horloge radioélectrique, il en résultera donc des erreurs systématiques dans la mesure du temps.

5. **Plage de synchronisation, calcul graphique des limites de la plage.** — Nous reprendrons l'équation non linéaire de van der Pol, en y ajoutant un second membre sinusoïdal donné $E_0 \sin(\omega_0 t + \varphi)$. On peut se ramener, comme plus haut, à l'étude de

$$\left[(H_1)_{op} + \frac{3a_t^2}{4}(H_3)_{op}\right] V_1 = E_0 \sin(\omega_0 t + \varphi), \quad (11)$$

avec toujours

$$(H_1)_{op} = L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1,$$

$$(H_3)_{op} = M b \frac{d}{dt},$$

après quoi, cherchant un régime stable, de pulsation réelle ω_0 qui vérifie l'équation, nous sommes amenés à remplacer V_1 et le second membre respectivement par $a_0\, e^{j\psi}\, e^{j\omega_0 t}$ et $E_0\, e^{j\varphi}\, e^{j\omega_0 t}$ (a_0 étant une amplitude constante que nous déterminerons).

L'équation précédente prend alors la forme

$$\left[H_{1i}(\omega_0) + \frac{3a_0^2}{4} H_{3i}(\omega_0)\right] a_0\, e^{j\psi} = E_0\, e^{j\varphi},$$

$H_{1i}(\omega_0)$ et $H_{3i}(\omega_0)$ désignant les valeurs complexes déduites de $(H_1)_{op}$ et $(H_3)_{op}$ en remplaçant $\frac{d}{dt}$, $\frac{d^2}{dt^2}$ par $j\omega_0$ et $(j\omega_0)^2$. Cette équation pourra être résolue par l'utilisation du diagramme mobile.

Elle nous conduit cependant à modifier légèrement la représentation utilisée jusque-là.

Ce n'est pas en effet, ici, l'expression $H_{1i} + \left(\frac{3a_0^2}{4}\right) H_{3i}$ qui intervient seule, mais $\left[H_{1i} + \left(\frac{3a_0^2}{4}\right) H_{3i}\right] \times a_0$. Or, le point d'affixe $\left[H_{1i} + \left(\frac{3a_0^2}{4}\right) H_{3i}\right] \times a_0$ se déduit du point d'affixe $H_{1i} + \left(\frac{3a_0^2}{4}\right) H_{3i}$ par homothétie de centre O et de rapport a_0. Aussi remplacerons-nous le diagramme de Nyquist à un paramètre défini à partir de

$$H_{1i}(\omega \text{ réel}) + \frac{3a_i^2}{4} H_{3i}(\omega \text{ réel})$$

par un autre diagramme, lui aussi à un paramètre, défini à partir de

$$\left[H_{1i}(\omega \text{ réel}) + \frac{3a_i^2}{4} H_{3i}(\omega \text{ réel})\right] \times a_i.$$

Il est facile de déduire le second du premier et de tracer les courbes équiamplitude, ainsi que les courbes équipulsation du nouveau réseau.

Un tel graphique est représenté sur la figure 15 pour le cas envisagé ici.

Il ne reste plus qu'à déterminer l'image M du nombre complexe

$$\left[H_{1i}(\omega_0) + \frac{3a_0^2}{4} H_{3i}(\omega_0)\right] \times a_0.$$

Ce point (à l'intersection de la courbe équiamplitude correspondant à a_0 et de la courbe équipulsation (ω_0) correspondant à (ω_0) permettra, en effet, lorsque l'on aura précisé sa position, de déterminer a_0 sur une abaque où l'on aura tracé à l'avance un grand nombre de courbes équiamplitude et de courbes équipulsation. Le déphasage entre la solution synchronisée et le terme du second membre peut être aussi déterminé très facilement.

ω_0 est connu, a_0 ne l'est pas, seule la courbe équipulsation est donc connue pour le moment et l'on sait, de plus, que le module du nombre complexe précédent vaut E_0.

Il suffira, par suite, pour obtenir M, de couper la courbe équipulsation donnée par le cercle de centre O et de rayon E_0. La valeur correspondante de l'amplitude sera donnée par la courbe équiamplitude de l'abaque passant par le point que l'on vient d'obtenir.

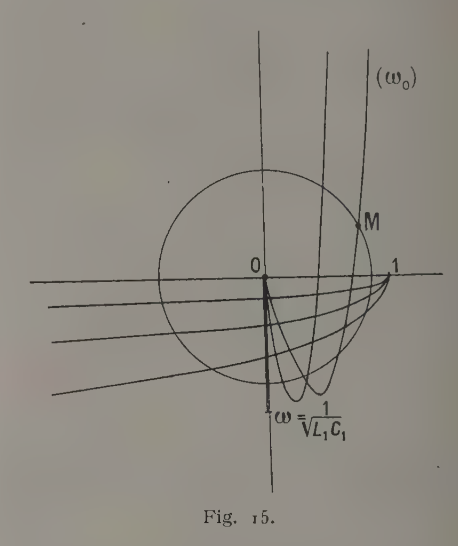


Fig. 15.

On peut exprimer aussi algébriquement l'intersection du cercle de rayon E_0 et de la courbe équipulsation (ω_0) en écrivant que le module du nombre complexe qui figure au premier membre de l'équation est égal à E_0.

On retrouve, de cette façon, la condition classique [2]

$$(1 - L_1 C_1 \omega_0^2)^2 + (Ms + r_1 C_1)^2 \left(1 - \frac{a_0^2}{a_s^2}\right) \omega_0^2 = E_0^2,$$

qui permet de déterminer a_0.

Nous laissons ici de côté la discussion des résultats de la méthode graphique, qui sera reprise dans une prochaine étude plus générale.

APPENDICE.

Nous cherchons un régime oscillant pseudo-sinusoïdal, de la forme

$$V_1 = a(t) \sin \omega t.$$

L'équation d'oscillation dans laquelle nous avons porté cette expression peut être écrite

$$\left[L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1\right] a(t) \sin\omega t + Mb \frac{d}{dt} a^3(t) \sin^3 \omega t = 0.$$

Suivant une approximation justifiée par la pratique, lorsque la forme de l'oscillation n'est pas trop relaxée, nous pouvons négliger le terme en $\sin 3\omega t$, qui apparaît dans le développement

$$\sin^3 \omega t = \frac{3}{4}\sin\omega t - \frac{1}{4}\sin 3\omega t$$

et conserver seulement le fondamental $\frac{3}{4}\sin\omega t$. L'équation précédente devient donc

$$\left[L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1\right] a(t) \sin\omega t + \frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt} a^3(t) \sin\omega t = 0.$$

Nous l'écrirons sous la forme

$$\left[L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1 + \frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt} a_i^2\right] a(t) \sin\omega t = 0,$$

étant entendu que l'opération de $\left[\frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt} a_i^2\right]$ sur $a(t)\sin\omega t$ se confond avec

$$\frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt}[a^3(t)\sin\omega t].$$

Comme $a(t)$ est réel, nous pouvons, ici encore, substituer pour raison de commodité, à l'expression réelle $a(t)\sin\omega t$, l'expression complexe $a(t)\,e^{j\omega t}$ (avec ω réel), et remplacer l'équation ci-dessus par

$$\left[L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1 + \frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt} a_i^2\right] a(t)\, e^{j\omega t} = 0 \quad (12)$$

équivalente au système

$$\left[L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1 + \frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt} a_i^2\right] a(t) \cos\omega t = 0,$$

$$\left[L_1 C_1 \frac{d^2}{dt^2} + (Ms + r_1 C_1)\frac{d}{dt} + 1 + \frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt} a_i^2\right] a(t) \sin\omega t = 0.$$

On ne conservera, une fois les calculs achevés, que la partie en $\sin\omega t$ du nombre complexe $e^{j\omega t}$.

Plus généralement, si l'équation d'oscillation est mise sous la forme d'un développement tel que

$$(H_1)_{op} V + (H_3)_{op} V^3 = 0,$$

$(H_1)_{op}$ et $(H_3)_{op}$ étant des opérateurs linéaires de la forme $\frac{\sum_l a_l p^l}{\sum_k b_k p^k}$ précisée plus haut, on en déduit l'équation suivante, dans laquelle apparaît l'amplitude d'oscillation comme paramètre limiteur

$$\left[(H_1)_{op} + (H_3)_{op}\frac{3a_i^2}{4}\right] V = 0, \quad (13)$$

avec toujours la convention

$$\left[(H_3)_{op}\frac{3a_i^2}{4}\right] V \equiv (H_3)_{op}\left[\frac{3a^3(t)}{4} e^{j\omega t}\right].$$

1° On doit d'abord remarquer que si l'on s'intéresse seulement au cas où un régime stable d'oscillation est atteint, c'est-à-dire où $a(t)$ est devenu indépendant du temps, l'expression

$$\left[\frac{3Mb}{4}\frac{d}{dt} a_i^2\right] a(t)\, e^{j\omega t},$$

tirée de (12), est égale à

$$\frac{3Mb}{4} a_i^2 \frac{d}{dt}[a(t)\, e^{j\omega t}],$$

puisque la dérivation $\frac{d}{dt}$ n'est plus effectuée que sur $e^{j\omega t}$. Autrement dit, on peut remplacer, dans ce cas $\left[(H_3)_{op}\frac{3a_i^2}{4}\right] V$ de l'équation (13) par $\frac{3a_i^2}{4}(H_3)_{op} V$ et l'équation

$$\left[(H_1)_{op} + (H_3)_{op}\frac{3a_i^2}{4}\right] V = 0$$

par

$$\left[(H_1)_{op} + \frac{3a_i^2}{4}(H_3)_{op}\right] V = 0.$$

L'équation qui donne la pulsation de ce régime est alors, avec les notations antérieures,

$$(H_1)_i + \frac{3a_i^2}{4}(H_3)_i = 0.$$

Ces conditions sont celles où l'on se place quand on étudie la stabilisation ou la synchronisation d'un oscillateur.

2° Lorsque $a(t)$ dépend du temps, par exemple lorsque la stabilisation de l'amplitude n'est pas encore atteinte, on pourra toujours définir une famille de courbes à un paramètre à partir du nombre complexe

$$\left[H_1(\omega_r) + \frac{3a_i^2}{4} H_3(\omega_r)\right]_i.$$

Cela revient à remplacer l'équation qui régit, en toute rigueur, l'oscillation naturelle

$$\left[(H_1)_{op} + (H_3)_{op}\frac{3a_i^2}{4}\right] V = 0$$

par l'équation

$$\left[(H_1)_{op} + \frac{3a_t^2}{4}(H_3)_{op}\right]V = 0.$$

On peut alors considérer a_t comme un paramètre et définir pour V, comme précédemment, une pulsation complexe que l'on calcule aisément pour chaque valeur de a_t, à partir de l'équation

$$\left[H_1(\omega) + \frac{3a_t^2}{4}H_3(\omega)\right]_t = 0.$$

En fait, les deux équations

$$\left[(H_1)_{op} + (H_3)_{op}\frac{3a_t^2}{4}\right]V = 0$$

et

$$\left[(H_1)_{op} + \frac{3a_t^2}{4}(H_3)_{op}\right]V = 0$$

ne sont pas, en toute rigueur, équivalentes lorsque a_0 est fonction du temps. La pulsation déterminée par ce procédé est cependant d'autant plus voisine de la pulsation complexe naturelle, pour une valeur donnée de l'amplitude, que $a(t)$ est plus lentement variable.

En particulier, la méthode sera correcte au voisinage de la stabilisation, comme nous avons pu nous en rendre compte sur un exemple en déterminant la pulsation réelle instantanée et les constantes de temps de l'oscillateur de van der Pol.

Manuscrit reçu le 28 juin 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Dzung M. — Congrès de Cranfield, Conférence on Automatic Control, 16-21 juill. 1951.
[2] Rocard Y. — Dynamique générale des vibrations.
[3] Heizing. — Quartz crystals and electrical circuits.
[4] Blaquière A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 345.
[5] Blaquière A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1434
[6] Blaquière A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1741.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 13, NOVEMBRE 1952, PAGE 540.

SUR LA THÉORIE DU PHOTON DE L. DE BROGLIE

Par M. EL-NADI.
Faculté des Sciences de l'Université Fouad Ier, Le Caire (Égypte).

Sommaire. — Une nouvelle notation, spécialement adaptée à la théorie des particules de spin 1 développée par L. de Broglie, est proposée. Elle rend plus claire la correspondance entre les champs macroscopiques réels et les champs microscopiques imaginaires liés au photon.

L. de Broglie a donné une nouvelle équation de la particule de spin 1 qu'il considère comme composée de deux particules élémentaires, ou plutôt d'une particule et de son antiparticule, liées ensemble par une forte attraction. Dans ce qui suit, nous introduirons une nouvelle notation avec laquelle peut s'exprimer la théorie de de Broglie. Nous verrons, de plus, que cette notation rend plus claire la relation entre le champ macroscopique réel et le champ microscopique complexe associé aux photons. L'équation d'onde de Dirac pour l'électron peut s'écrire sous la forme

$$\left.\begin{array}{c}\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\Psi_k}{\partial t} = \left(\alpha_1\dfrac{\partial}{\partial x} + \alpha_2\dfrac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\dfrac{\partial}{\partial z} + \dfrac{i\mu_0 c}{\hbar}\alpha_4\right)\Psi_k \\ \left(k = 1, 2, 3, 4, \qquad \hbar = \dfrac{h}{4\pi}\right).\end{array}\right\} \quad (1)$$

Dans l'équation (1), les opérateurs de matrice à quatre dimensions α_k n'opèrent que sur la matrice à une colonne Ψ_k située à leur droite [1].

Il nous faut maintenant considérer le cas où les opérateurs α_k opèrent sur les fonctions placées à leur gauche, c'est-à-dire, par exemple, $\Psi_k\,\alpha_1$. Pour distinguer entre les deux types d'opérateurs, nous pouvons mettre le symbole o du côté où l'opérateur opère. On vérifie facilement les relations

$$\left.\begin{array}{l} o\alpha_l(o\alpha_j) = o\alpha_j\alpha_l, \\ o\alpha_l\alpha_j(o\alpha_j) = o\alpha_j\alpha_l\alpha_j = -o\alpha_l, \\ \alpha_l\alpha_j o(o\alpha_k) = o\alpha_k(\alpha_l\alpha_j o) = \alpha_l\alpha_j o\alpha_k. \end{array}\right\} \quad (2)$$

[1] Nous pouvons renvoyer au cas intéressant où l'opérateur de quantité de mouvement p opère sur la fonction d'onde placée à sa gauche. *Voir* Dirac, *Quantum Mechanics*, Oxford Univ. Press., 3e éd., 1947, p. 256.

Alors, l'équation de Dirac (¹) s'obtient en mettant sous forme d'un produit de deux facteurs l'équation d'onde de Klein-Gordon

$$\square\Phi = \frac{\mu_0^2 c^2}{\hbar^2}\Phi. \tag{3}$$

Prenant en considération les opérateurs (2), nous voyons que l'équation (3) peut être mise sous la forme

$$\left[\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \left(\frac{\partial o}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial o}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial o}{\partial z}\alpha_3 - \frac{i\mu_0 c}{\hbar} o\,\alpha_4\right)\right]$$
$$\times\left[\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \left(\frac{\partial o}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial o}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial o}{\partial z}\alpha_3 - \frac{i\mu_0 c}{\hbar} o\,\alpha_4\right)\right]\Phi = 0, \tag{4}$$

où o indique le côté où agit l'opérateur. De (4), nous tirons l'équation d'onde

$$\left.\begin{array}{c}\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\Phi_i}{\partial t} = \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial x}\alpha_1 + \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial y}\alpha_2 + \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial z}\alpha_3 - \dfrac{i\mu_0 c}{\hbar}\Phi_i\alpha_4 \\ (i = 1, 2, 3, 4).\end{array}\right\} \tag{5}$$

D'autre part, L. de Broglie a montré que si une particule de masse au repos μ_0 est décrite par l'équation de Dirac (1), nous pouvons lui associer une particule « complémentaire » décrite par l'équation

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi_i}{\partial t} = \left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} - \alpha_2\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial}{\partial z} - i\frac{\mu_0 c}{\hbar}\alpha_4\right)\Phi_i, \tag{6}$$

où la fonction d'onde Φ^i est liée à la fonction d'onde de la première particule Ψ par la relation (²)

$$\Phi = -i\alpha_2\alpha_4\Psi. \tag{7}$$

Puisque les α_i $(i = 1, 2, 3, 4)$ sont supposés être hermitiens et α_2 imaginaire dans le Mémoire de L. de Broglie, nous en concluons que α_1, α_3 et α_4 sont des matrices symétriques, tandis que α_2 est antisymétrique. En développant (6) et tenant compte de ces propriétés des matrices α, nous avons

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi_k}{\partial t} = (\alpha_1)_{k\sigma}\frac{\partial\Phi_\sigma}{\partial x} - \ldots + \ldots - \frac{i\mu_0 c}{\hbar}(\alpha_4)_{k\sigma}\Phi_\sigma$$

ou

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi_k}{\partial t} = \frac{\partial\Phi_\sigma}{\partial x}(\alpha_1)_{\sigma k} + \frac{\partial\Phi_\sigma}{\partial y}(\alpha_2)_{\sigma k} + \ldots - \frac{i\mu_0 c}{h}\Phi_\sigma(\alpha_4)_{\sigma k}$$

ou simplement

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \left(\frac{\partial o}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial o}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial o}{\partial z}\alpha_3 - \frac{i\mu_0 c}{h} o\,\alpha_4\right)\Phi_k,$$

ce qui donne bien l'équation (5). Nous voyons donc que l'équation (5), obtenue en transformant l'équation de Klein-Gordon, est l'équation d'onde de L. de Broglie relative à la particule complémentaire. On verra plus loin que les opérateurs gauches $o\alpha_i$ sont, en fait, analogues aux matrices B_i introduites par L. de Broglie pour décrire les particules de spin 1. L'imaginaire conjuguée de (5) est

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi^*}{\partial t} = \alpha_1\frac{\partial\Phi^*}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial\Phi^*}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial\Phi^*}{\partial z} + \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\alpha_4\Phi^*. \tag{8}$$

De (5) et (8), nous tirons l'expression de la densité de courant de probabilité

$$\vec{i} = -c\,\Sigma\,\Phi\alpha\Phi^*, \qquad \rho = \Phi\Phi^*.$$

Nous pouvons, de même, montrer que les opérateurs de spin pour la particule décrite par (5) sont

$$\left.\begin{array}{c}(S_x)_{\rm op} = \dfrac{\hbar}{2}i\,o\,\alpha_3\alpha_2, \qquad (S_y)_{\rm op} = \dfrac{\hbar}{2}i\,o\,\alpha_1\alpha_3, \\ (S_z)_{\rm op} = \dfrac{\hbar}{2}i\,o\,\alpha_2\alpha_1.\end{array}\right\} \tag{10}$$

Si nous supposons maintenant que la particule de spin 1 est composée d'une particule élémentaire de spin $\frac{1}{2}$ liée à sa complémentaire par une forte attraction, nous pouvons adopter la méthode de L. de Broglie pour établir l'équation d'ondes. Puisque les deux particules constituantes ont la même énergie et les mêmes composantes de quantité de mouvement, nous avons

$$\left.\begin{array}{c}\Phi_i\dfrac{\partial\Psi_k}{\partial q} = \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial q}\Psi_k = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial}{\partial q}(\Phi_i\Psi_k) = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial}{\partial q}\Phi_{ik} \\ (i, k = 1, 2, 3, 4)\end{array}\right\} \tag{11}$$

correspond à chacune des quatre coordonnées x, y, z et t et Φ_{ik} est une fonction d'onde à 16 composantes qui décrit la particule complexe de spin 1.

En multipliant (1) par Φ_i et (5) par Ψ_k, nous avons, d'après (11),

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi_{ik}}{\partial t} = \left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial}{\partial z} + \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\alpha_4\right)\Phi_{ik} \tag{12}$$

et

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi_{ik}}{\partial t} = \left(\frac{\partial o}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial o}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial o}{\partial z}\alpha_3 - \frac{i\mu_0 c}{\hbar} o\,\alpha_4\right)\Phi_{ik} \tag{13}$$

qui sont les équations de L. de Broglie pour les particules complexes, écrites dans la nouvelle notation. Les équations originales de de Broglie s'écrivent :

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi_{ik}}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x}A_1 + \frac{\partial}{\partial y}A_2 + \frac{\partial}{\partial z}A_3 + \frac{i\mu_0 c}{h}A_4\right)\Phi_{ik} \tag{14}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\Phi_{ik}}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x}B_1 + \frac{\partial}{\partial y}B_2 + \frac{\partial}{\partial z}B_3 + \frac{i\mu_0 c}{\hbar}B_4\right)\Phi_{ik} \tag{15}$$

ou

$$A_1\Phi_{ik} = \Sigma(A_1)_{ik,lm}\Phi_{lm}, \qquad \ldots,$$
$$(A_r)_{ik,lm} = (\alpha_r)_{il}\delta_{km}, \qquad (B_r)_{ik,lm} = -(-1)^r(\alpha_r)_{km}\delta_{il}$$

et

$$\left.\begin{array}{c}A_rA_s + A_sA_r = 2\,\delta_{rs}1, \qquad B_rB_s + B_sB_r = 2\,\delta_{rs}1, \\ A_rB_s - B_sA_r = 0.\end{array}\right\} \tag{16}$$

(²) L. DE BROGLIE, *La Lumière*, I, Hermann, Paris, 1940, p. 115.

L'opérateur matriciel B_r est identique à l'opérateur gauche $o\alpha_r$. En ajoutant (14) et (15), il vient

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Phi}{\partial t} = H\Phi,$$

où l'opérateur hamiltonien H est donné par

$$H = \frac{\hbar c}{i}\left[\frac{\alpha_1 o + o\alpha_1}{2}\frac{\partial}{\partial x} + \ldots + \ldots + \frac{i\mu_0 c}{\hbar}(\alpha_4 o - o\alpha_4)\right]. \quad (17)$$

En utilisant l'hamiltonien (17), nous obtenons les opérateurs suivants pour les composantes de quantité de mouvement du spin :

$$\left.\begin{aligned} (S_x)_{op} &= i\hbar\frac{\alpha_2\alpha_3 o + o\alpha_3\alpha_2}{2}, \\ (S_y)_{op} &= i\hbar\frac{\alpha_3\alpha_1 o + o\alpha_1\alpha_3}{2}, \\ (S_z)_{op} &= i\hbar\frac{\alpha_1\alpha_2 o + o\alpha_2\alpha_1}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Ces opérateurs ont les valeurs propres $\pm$ 1 ou 0, qui sont les sommes algébriques des valeurs propres des particules constituantes. De même, les nouvelles notations peuvent s'étendre à l'ensemble de la théorie de L. de Broglie, en notant que l'opérateur

$$(\alpha_i o)\Phi \equiv A_i\Phi$$

et

$$(o\alpha_i)\Phi \equiv B_i\Phi.$$

Dans la nouvelle notation, Φ est une matrice 4×4 au lieu d'une matrice à une seule colonne de 16 éléments dans le travail de L. de Broglie. Écrivons quelques-unes des équations qui relient les grandeurs électromagnétiques aux composantes de la fonction d'onde du photon Φ_{ik}.

$$\left.\begin{aligned} A_x &= -\frac{\hbar}{2\sqrt{\mu_0}}(\Phi_{41} + \Phi_{32} + \Phi_{23} + \Phi_{14}), \\ A_y &= -\frac{\hbar}{2\sqrt{\mu_0}}(\Phi_{41} - \Phi_{32} + \Phi_{23} - \Phi_{14}), \\ A_z &= -\frac{\hbar}{2\sqrt{\mu_0}}(\Phi_{31} - \Phi_{42} + \Phi_{13} - \Phi_{24}), \\ V &= \frac{\hbar}{2\sqrt{\mu_0}}(\Phi_{11} + \Phi_{22} + \Phi_{33} + \Phi_{44}), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Puisque la fonction d'onde Φ_{ik} est complexe, il est clair que les grandeurs électromagnétiques associées au photon (19) sont, elles aussi, de nature complexe.

Considérons maintenant les équations d'onde du photon

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \alpha_1\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial \Phi}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\alpha_4\Phi, \quad (20\,a)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial z}\alpha_3 - \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\Phi\alpha_4; \quad (20\,b)$$

les équations associées à (20 *b*), (20 *a*) sont

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi^*}{\partial t} = \alpha_1\frac{\partial \Phi^*}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial \Phi^*}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial \Phi^*}{\partial z} + \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\alpha_4\Phi^*, \quad (21\,a)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi^*}{\partial t} = \frac{\partial \Phi^*}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial \Phi^*}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial \Phi^*}{\partial z}\alpha_3 - \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\Phi^*\alpha_4. \quad (21\,b)$$

Nous remarquons que (21 *a*) et (21 *b*) sont identiques à (20 *a*) et (20 *b*), à ceci près que les fonctions d'onde des unes sont les fonctions associées à celles des autres. En ajoutant (20 *a*) à (21 *a*) et (20 *b*) à (21 *b*) et en posant

$$\Psi = \Phi + \Phi^*, \quad (22)$$

il vient

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \alpha_1\frac{\partial \Psi}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial \Psi}{\partial z} + \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\alpha_4\Psi \quad (23\,a)$$

et

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial \Psi}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial \Psi}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial \Psi}{\partial z}\alpha_3 - \frac{i\mu_0 c}{\hbar}\Psi\alpha_4. \quad (23\,b)$$

D'après (22), nous voyons que Ψ est une matrice hermitienne, (23 *b*) est donc simplement l'associée hermitienne de (23 *a*) et, dans ce cas, la série d'équations (20 *a*) et (20 *b*) se réduit à (23 *a*).

De plus, pour une fonction d'onde hermitienne Ψ, les grandeurs électromagnétiques maxwelliennes (19) deviennent toutes réelles. Cela montre que le caractère de réalité des grandeurs électromagnétiques macroscopiques est dû, en fait, à la superposition des grandeurs complexes associées aux équations (20) et (21).

Manuscrit reçu le 5 novembre 1951.

PRÉPARATION ET ÉTUDE DE QUELQUES FILMS MINCES DE HAUTS POLYMÈRES UTILISÉS EN PHYSIQUE NUCLÉAIRE

Par Mme S. VUCCINO,
Institut du Radium.

Sommaire. — L'auteur étudie ici les conditions physicochimiques de l'étalement des couches polymoléculaires sur liquide et sur solide, en vue de l'utilisation des films minces comme support de source radioactive et fenêtres de compteur à paroi mince.

La matière première a été choisie parmi les hauts polymères possédant de bonnes qualités de résistance mécanique et chimique. Ils ont été dissous dans des solvants organiques ne contenant pas d'atomes lourds et répondent aux conditions d'étalement sur eau ou sur verre.

Les films minces polymoléculaires obtenus sont de l'ordre de 10^{-3} μ sur une surface de quelques centimètres carrés. L'épaisseur et l'homogénéité des films ont fait l'objet d'une étude optique utilisant la méthode interférentielle et le microscope à contraste de phase.

L'auteur a étudié les propriétés chimiques de ces films minces, leur résistance à l'attaque des acides jusqu'à concentration N et à température normale. Leur résistance ohmique a été mesurée avec une installation électrométrique à lampe bigrille.

L'article se divise ainsi :

1. Introduction : utilisation des feuilles minces en Physique nucléaire. — 2. Les hauts polymères utilisés. Leurs propriétés. — 3. Conditions de l'étalement sur le verre et sur l'eau. Influence du solvant et de la concentration. — 4. Indications sur le relèvement des films étalés sur l'eau et sur le verre. — 5. Propriétés des films minces : résistance ohmique et résistance chimique. Étude optique des films minces. — 6. Conclusions.

1. Introduction. — Les feuilles minces présentent un grand intérêt en radioactivité. On les utilise dans la préparation des supports de sources radioactives ainsi que dans la protection de ces sources et dans la fabrication des compteurs à fenêtre mince.

Les feuilles les plus couramment utilisées sont les feuilles minces métalliques, celles de mica et celles constituées par un haut polymère en couches polymoléculaires, que l'on désignera sous le nom de « films ».

Les feuilles métalliques convenables pour les compteurs d'électrons de faible énergie sont en aluminium d'épaisseur supérieure à 20 μ environ (5,4 mg/cm²); il est difficile d'obtenir des feuilles plus minces exemptes de trous; on utilise aussi des feuilles minces de Be de 50 à 100 μ (9 à 18 mg/cm²) sur une surface de l'ordre du centimètre carré beaucoup plus transparente aux rayons X de faible énergie.

Pour les supports de sources, on peut obtenir des supports en Al battu de 0,5 μ environ (0,13 mg/cm²), très fragiles et peu résistants aux agents chimiques. Le mica se clive avec un peu de pratique [1] jusqu'à 1 mg/cm²; on l'utilise fréquemment comme fenêtre de compteur, en feuilles d'épaisseur de 20 μ (5 mg/cm²) sur un diamètre de plusieurs centimètres et il supporte aisément une différence de pression de l'ordre de la pression atmosphérique. Pour des épaisseurs plus faibles, il est nécessaire de remplir le compteur à une pression voisine de 1 atm et d'utiliser un remplissage différentiel; on peut alors utiliser une fenêtre de mica jusqu'à 1,5 mg/cm² environ sur un diamètre de l'ordre de 2 cm. Au delà, il faut une grille pour la supporter. Comme support de sources, le mica peut être clivé sur 1 cm² environ jusqu'à 0,5 mg/cm², il est alors fragile, mais résiste assez bien aux agents chimiques.

Les films minces de collodion sont connus depuis longtemps [2], mais ce n'est que depuis quelques années que l'utilisation des hauts polymères a permis la fabrication de films très minces polymoléculaires, d'épaisseur minimum de l'ordre de 1 μg/cm² (10^{-2} μ). Ces films sont aussi utilisés avec une épaisseur de l'ordre de 50 μg/cm² comme fenêtre de compteurs dans les spectromètres β.

L'utilisation de ces films très minces permet de réduire, dans de grandes proportions, le backscattering des électrons de faibles énergies et la pénétration de la matière radioactive dans le support; en outre, on diminue aussi considérablement la perte d'énergie des électrons lors de la traversée de ces films (on peut la réduire à quelques kiloélectrons-volts). De plus, il existe des films qui présentent une grande résistance aux acides et aux bases. Par contre, tous ces films minces sont de bons isolants en général et se chargent donc facilement; ils peuvent alors perturber l'énergie des électrons mous qui les quittent. Ce phénomène est très important en spectrométrie β dans l'étude des électrons de faible énergie. On y remédie soit en rendant conducteur le support-source en y déposant une couche d'Aquadag, Be, Al ou un oxyde métallique convenable, soit en le

déchargeant par un flux d'électrons ou d'ions positifs, suivant la méthode de Wolfson [3].

Notons encore l'importance de la diffusion en arrière (back-scattering) des électrons mous, par le support de source qui justifie l'utilisation de films très minces pour la préparation de nombreuses sources radioactives. On a représenté (*fig.* 1) le pourcentage des électrons diffusés en arrière, par exemple dans le cas d'un support d'Al de 1 mg/cm², il y a encore environ 10 pour 100 des électrons diffusés en arrière et il faut utiliser un film de l'ordre de quelques dizaines de microgrammes par centimètre carré pour que cet effet soit complètement négligeable ($\simeq 10^{-3}$), même dans les mesures ordinaires d'étalonnage (si l'on détecte les électrons de très faible énergie jusqu'à quelques kiloélectrons-volts). Dans le cas de l'étude des électrons très mous au spectromètre β, il est souvent nécessaire d'utiliser des films minces de l'ordre de 1 μ g/cm² : une

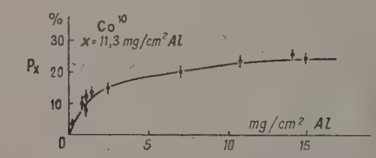


Fig. 1. — Pourcentage des électrons diffusés en arrière. Énergie maximum des électrons émis : 140 keV. D'après F. Suzor et G. Charpak [4].

Erratum. — En haut de la figure, *au lieu de* Co^{10}, *lire* Co^{60}.

diffusion en arrière des électrons apparaissant dès 5 μ g/cm².

Par exemple, Agnew et Andersen [5] utilisent un support de source formé par un film de L. C. 600 (résine synthétique de Lithgow Corporation, Chicago) d'épaisseur de l'ordre de 50 μg/cm², la source radioactive est ensuite recouverte d'un autre film de L. C. 600 ou de Zapon d'épaisseur plus faible et sur lequel a été déposée par évaporation sous vide une couche de Be. Cette couche de beryllium a pour but de rendre conducteur le film.

Les hauts polymères les plus couramment utilisés sont le Formwar, Zapon, L. C. 600, nylon ou temprottec.

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire Curie en vue principalement de l'utilisation des films minces pour la spectrométrie β et pour la préparation des sources radioactives.

Je suis très reconnaissante envers Mme Irène Curie qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et m'a demandé d'étudier quelques hauts polymères français et de comparer ainsi les résultats obtenus avec ceux donnés dans la littérature; nous avons d'ailleurs réussi à l'aide de ces polymères à obtenir des résultats comparables aux meilleures performances étrangères. En particulier, des films de Rhodopas (chlorure de polyvinyle) de l'ordre de 1 μg/cm² (10^{-2} μ) en utilisant la technique de l'étalement sur un liquide.

Je remercie Mlle Irène Kadomtzeff qui m'a aidée dans le choix des solutions et dans l'étude des problèmes de l'étalement; et je suis reconnaissant au Docteur R. Bouchez, assistant au Laboratoire Curie de m'avoir guidée dans mon travail.

Enfin, je remercie M. Nomarsky pour son aide dans l'étude optique des films avec le microscope à contraste de phase ainsi que M. Guastalla qui m'a appris beaucoup dans le domaine des tensions superficielles.

2. **Les hauts polymères utilisés.** — Nous avons utilisé, pour la préparation des films minces, des grosses molécules polymérisées à cause de leur grand module d'élasticité et avons choisi ceux dont la résistance mécanique et chimique étaient la plus grande :

le chlorure de polyvinyle (Rhodopas X de Rhône-Poulenc);

l'acétochlorure de polyvinyle (Rhodopas A. X. de Rhône-Poulenc);

le formalvinyle (Formvar de Schavinigan U. S. A.);

le polystyrène (Prolabo).

Le tableau I indique la constitution chimique et les principales propriétés de quelques-unes de ces matières qui ont une tension superficielle très faible, ce qui nous permet de prévoir leur bon étalement.

Tension superficielle. — Nous avons mesuré (tableau II) la tension superficielle des solutions de différentes concentrations de ces polymères dans des solvants organiques; on constate que la valeur de la tension superficielle est à peine modifiée par la présence du corps dissous (pour des faibles concentrations).

Pour ces mesures, on utilise la méthode de Wilhelmy où l'on détermine la tension superficielle en mesurant la force verticale exercée sur une lame solide mouillable partiellement immergée dans le liquide (mesures faites à l'aide d'une balance à torsion ou du tensiomètre Dognon-Abribat à couple électromagnétique).

Solubilité. — Le problème important dans l'utilisation de ces polymères était de parvenir à les dissoudre, étant donné la difficulté de réaliser leur solubilité même dans les meilleurs solvants organiques. Nous avons remarqué que les meilleurs solvants sont les cétones et les dérivés halogénés, mais ces derniers par suite de leur coefficient d'étalement trop petit sont inutilisables. Le nombre de solvants possibles est donc très réduit. Pour la préparation des films par la méthode de l'étalement sur un liquide, le nombre de solutions susceptibles d'être utilisées est encore réduit du fait de la solubilité dans l'eau de nombreuses cétones. Les résultats de multiples essais effectués nous ont conduit à

TABLEAU I.

Propriétés de quelques hauts polymères utilisés pour la préparation de films minces.

Haut polymère.	Densité.	Résistance à la traction (kg/cm²).	Résistance chimique attaquée par :	Indice de réfraction.	Structure moléculaire.
Chlorure de polyvinyle.....	1,79	95-100	Seulement SO_4H_2 et NH_4OH	1,61	$\left[-C(Cl)(Cl)-C(H)(H)-C(Cl)(Cl)-C(H)(H)-\right]_n$
Formal vinylique (formvar).	1,50	100	Acides oxydants et bases concentrées	1,5	$\left[-CH-CH_2-CH-CH_2-\right]_n$ (O—CH—O)
Polystyrène................	1,05/1,07	420-500	Acides oxydants	1,50	$\left[-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2\right]_n$
Nylon.....................	0,92	120-350	ClH, SO_4H_2, NO_3H concentré	1,14	$HOOC-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_n-NH_2$
Métacrylate de méthyle.....	1,19	1000	Aucun acide ni base	1,49	$-CH_2=C(CH_3)COOCH_3$

TABLEAU II.

Haut polymère.	Solvant.	Tension superficielle en dynes à 20°C.
	Cyclohexanone pure	33,6
Chlorure de polyvinyle.	2 pour 100	34,00 ± 0,5
	4 »	36 ± 0,5
Formalvinylique.......	2 »	34,9 ± 0,5
	4 »	34,0 ± 0,5
	Benzène pur	28,85
Polystyrène..........	1,2 pour 100	30,0 ± 0,5
	4 »	30,0 ± 0,5
	5 »	30,0 ± 0,5

utiliser les solvants suivants : benzène, dioxane, les mélanges binaires acétone + sulfure de carbone, toluène + alcool éthylique, le xylène et le toluène.

Le tableau III indique pour ces solvants, les constantes physiques se rapportant à l'étalement. Nous indiquons également les solutions préparées pour chaque matière plastique, leurs concentrations maxima et la méthode d'étalement.

3. Etalement sur le verre et sur l'eau. — 1° *Condition d'étalement.* — Les premiers travaux sur l'étalement ont été entrepris par Langmuir [6], [7], [8], [9] qui a étudié l'étalement des solutions superficielles et des couches monomoléculaires. Les conditions d'étalement trouvées par Langmuir ont été développées par les travaux plus récents de Harkins [10], [11], [12], par Adam [13] et Jessop et ses collaborateurs et par Hardy [14], [15].

Nous avons pu constater que les conditions d'étalement des couches monomoléculaires sont valables pour les films polymoléculaires.

Pour réaliser l'étalement sur un liquide, il faut

TABLEAU III. — *Solvants.*

Solvants.	Tension superficielle en dynes à 20° C.	Tension de vapeur mm/Hg à 20° C.	Température d'ébullition (°C).	Tension interfaciale avec l'eau en dynes à 20° C.
Benzène	28,85	65,5	80	35
Acétone	23,70	148,8	56	Miscible avec l'eau
Cyclohexanone .	33,6	655	155	–
Dioxane	32,2	36,9	74	Miscible avec l'eau
Ether..........	17,01	70,8	34,5	Miscible avec l'eau
Eau	73,05	15	100	–

Solvants du chlorure de polyvinyle	cyclohexanone (8 pour 100), étalement sur eau et sur verre. acétone + sulfure de carbone (7 pour 100), étalement sur verre
Solvants du formalvinyle	cyclohexanone (10 pour 100), étalement sur verre et sur eau dioxane (5 pour 100), étalement sur verre, toluène + alcool éthylique (1,5 pour 100)
Solvants du polystyrène	benzène (25 pour 100), étalement sur eau et sur verre xylène (25 pour 100), étalement sur eau et sur verre cyclohexanone (15 pour 100), étalement sur eau et sur verre dioxane (1,5 pour 100), étalement sur verre

que la tension superficielle de ce liquide support (γ_B) soit supérieure à la somme de la tension superficielle de la solution à étaler γ_A et de la tension interfaciale γ_{AB},

$$\gamma_B > \gamma_A + \gamma_{AB}.$$

En effet, la *force d'adhérence* entre un liquide qui s'étale et la surface d'étalement est exprimée par la relation

$$\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB},$$

établie par Dupré. Pour que l'étalement se produise, il faut que la force d'adhérence soit supérieure à la force de *cohésion du liquide*, $2\gamma_A$ due à la création de deux surfaces de séparation du liquide avec le milieu extérieur [1].

$$\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} > 2\gamma_A$$

ou encore

$$\gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} > 0.$$

S'il s'agit d'étalement sur un solide, il est classique (sinon tout à fait correct) [20] de transposer les conceptions qui sont valables pour l'étalement sur un liquide (ici γ_B c'est la tension superficielle du solide et γ_{AB}, l'énergie interfaciale liquide-solide).

L'expression $(\gamma_B - \gamma_{AB}) - \gamma_A$ qui représente, d'après Harkins, l'énergie libre d'étalement, doit être supérieur à zéro pour que le liquide s'étale sur le solide. Dans le cas de l'étalement sur un solide, on remarquera que la différence $(\gamma_B - \gamma_{AB})$ qui représente la variation de l'énergie libre superficielle du solide lorsqu'il est couvert par le liquide, n'est autre que la « tension d'adhérence » lorsqu'il existe un angle de raccordement non nul; l'expression peut donc s'écrire

$$\gamma_B - \gamma_A = \gamma_{AB} \cos\theta.$$

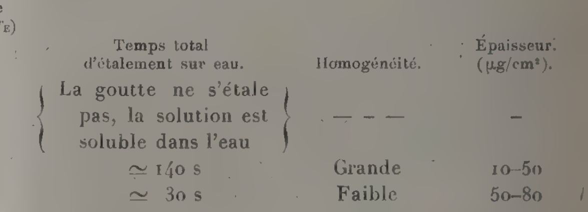
La condition d'étalement énoncée ci-dessus devient ou $\gamma_A \cos\theta - \gamma_A > 0$, ce qui exprime qu'il y aura bon étalement si l'angle de raccordement n'a pas de valeur réelle, c'est-à-dire si le mouillage est parfait. Cette condition est réalisée dans le cas des cétones et des hydrocarbures aromatiques, mais ne l'est pas dans le cas des dérivés halogènes, qui ont une force d'étalement négative par rapport à l'eau et au verre.

2° *Influence du solvant.* — En dehors de cette condition, l'étalement dépend de la tension de vapeur et de la température. En particulier, nous avons étudié l'étalement sur l'eau, en fonction de la tension de vapeur du solvant. Les films ainsi obtenus étaient soumis à un examen optique en vue de mesurer leur épaisseur par méthode interférométrique et de déterminer leur homogénéité.

Le tableau IV représente les résultats obtenus avec des solutions de même concentration, mais avec des solvants différents pour un étalement sur eau.

TABLEAU IV.

Homogénéité, épaisseur et temps d'étalement sur eau, des films en polystyrène en fonction de la tension de vapeur du solvant.



Solutions dans :	Tension de vapeur du solvant à 16° (mmHg).	Température d'ébullition (T_E) du solvant (°C).	Temps total d'étalement sur eau.	Homogénéité.	Épaisseur. (μg/cm²).
Dioxane (4 pour 100)	36,9	74	La goutte ne s'étale pas, la solution est soluble dans l'eau	— — —	—
Benzène (4 pour 100)	65,5	80	≃ 140 s	Grande	10-50
Cyclohexanone (4 pour 100) ...	≃66	155	≃ 30 s	Faible	50-80

Les films de la solution de benzène dont la tension de vapeur est la plus basse sont beaucoup plus fins et homogènes que ceux de la solution de cyclohexanone.

Étalement sur verre. — Pour des solvants différents, nous avons pu constater que leur étalement sur verre dépendait, en grande partie, de la tension superficielle de la solution utilisée. En mesurant les épaisseurs des films obtenus à partir de solutions

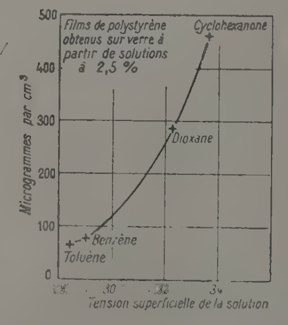


Fig. 2.

([1]) Nous nous conformons à l'usage en parlant de forces de cohésion et d'adhérence (*cf.* Adam [13], p. 2); il s'agit, en fait, d'énergie libre par unité de surface, ce qui équivaut à une force par unité de longueur.

dont la tension superficielle était différente, nous avons tracé la courbe donnant le degré d'étalement en fonction de la tension superficielle de la solution utilisée qui est très utile dans la préparation des films minces. On a résumé les valeurs obtenues dans le tableau V (*fig.* 2).

TABLEAU V.

Solutions de 2,5 pour 100 polystyrène dans :	Tension superficielle (dynes/cm²) à 20°C.	Épaisseurs (µg/cm²).
Benzène	28,85	80
Dioxane	32,2	290
Cyclohexanone	33,6	460
Toluène	28,5	75

TABLEAU VI.

Étalement sur l'eau.

Haut polymère.	Solvant.	Épaisseur minimum (µg/cm²).
Chlorure de polyvinyle :		
1,5 pour 100	cyclohexanone	1
2,5 »	»	5
4 »	»	10
Polystyrène :		
2,5 pour 100	cyclohexanone	5
4 »	»	80
2,5 »	benzène	1

TABLEAU VII.

Étalement sur verre.

Haut polymère.	Solvant.	Épaisseur minimum (µg/cm²).
Formalvinyle :		
2,5 pour 100	cyclohexanone	360
4,0 »	»	1 000
2,5 »	dioxane	200
1,5 »	60 pour 100 alcool éthylique + 40 pour 100 toluène	Film opaque
Chlorure de polyvinyle :		
1,5 pour 100	cyclohexanone	50
2,5 »	»	250
4 »	»	320
6 »	60 pour 100 sulfure de carbone + 40 pour 100 acétone	650
Polystyrène :		
4 pour 100	benzène	100
2,5 »	»	50
2,5 »	dioxane	290
2,5 »	cyclohexanone	460

3° *Influence de la concentration.* — Nous avons constaté que l'épaisseur du film est sensiblement proportionnelle à la concentration du polymère dans la solution. Par exemple, avec une solution de chlorure de polyvinyle de concentration 2,5 pour 100 étalée sur l'eau, nous avons obtenu un film de 0,05 µ (5 µg/cm²) et avec une même solution de concentration 4 pour 100, le film est de 0,1 µ (10 µg/cm²).

Les tableaux VI et VII donnent quelques exemples des films minces obtenus.

Par étalement sur l'eau, nous avons préparé des films de polymères et de chlorure de polyvinyle d'épaisseur moyenne de 5 à 1 µg/cm².

Par étalement sur le verre, les films sont de l'ordre de 10 à 5 µg/cm² s'étalant sur des surfaces de 60, 75 cm² et même davantage.

4. **Relèvement des films.** — Le relèvement du film étalé sur la surface de l'eau nécessite de vaincre les tensions existant entre la surface du liquide et celle du film. Ces tensions sont reliées à l'énergie libre du système $\Delta\omega = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$. Cette fois, γ_B représente la tension du liquide support, γ_A celle du film formé à la surface, et la condition d'étalement étant réalisée, la tension du liquide support est supérieure à la somme des tensions interfaciales γ_{AB} et de celle du film γ_A.

Donc, $\gamma_B > \gamma_A + \gamma_{AB}$, le liquide support agit sur les molécules du film formé qui subissent une attraction de la part des molécules de la surface du liquide. Il est donc avantageux avant de relever le film de diminuer la tension superficielle γ_B du liquide support, en ajoutant, par exemple, à l'eau 40 pour 100 d'alcool éthylique, proportion pour laquelle la tension superficielle baisse de moitié [10].

Pour relever le film, on introduit alors dans l'eau sous le film étalé un anneau métallique de laiton sur lequel le film adhère.

Le relèvement du film étalé sur le verre est beaucoup plus difficile à réaliser. Un coin du film est délicatement détaché avec un bistouri et on laisse pénétrer sous le film quelques gouttes d'eau ainsi le film est relevé plus facilement.

5. **Propriétés des films minces.** — 1° *Étude de la résistance ohmique.* — Les mesures ont été effectuées avec une installation électrométrique à lampe bi-grille Victorren (X 41) montée en pont de Wheatstone [15], [16] ayant une sensibilité de l'ordre de 1000 divisions/V.

Le montage de l'appareil a été mis au point au Laboratoire Curie par R. Bouchez et Yang J. Ts. et sert à la mesure de faibles courants continus. La grille de mesure était reliée au sol par une résistance étalon de $10^{12}\ \Omega$ qui servait de comparaison pour la résistance à mesurer. Le montage est indiqué sur la figure 3. Le film mince est placé entre deux

électrodes métalliques : une électrode reliée à la grille de la lampe, l'autre au pôle positif d'une pile de 1,5 V.

La résistance X du film se déduit aisément de la relation qui existe entre X, R résistance étalon, V différence de potentiel de la pile et v potentiel de

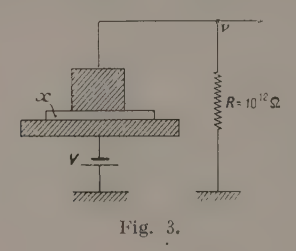


Fig. 3.

la grille obtenu à partir de la déviation du galvanomètre connaissant la sensibilité en volts du montage :

$$X = R\frac{V-v}{v}.$$

Le tableau VIII donne les résultats de ces mesures.

TABLEAU VIII.

Résultats des mesures de résistances ohmiques par la méthode différentielle.

Nature de la feuille (300 μg/cm²).	Déviation (mm).	V (V).	Résistance (Ω).
Chlorure de polyvinyle......	35	0,165	$1,0.10^{12}$
Formolvinyle............	65	0,195	8.10^{14}
Polystyrène..............	80	0,240	$4,4.10^{12}$
Mica.....................	80	0,240	$4,4.10^{12}$

2° *Étude de la résistance chimique.* — Nous avons effectué nos essais avec les acides suivants : HCl, NO_3H, CH_3—COOH, SO_4H_2, en déposant une goutte acide de concentration et de pH connus, que nous avons gardés sur le film pendant trois semaines à température ordinaire. On a observé les modifications subies par le film à l'aide de la méthode optique par contraste de phase. On indique, dans le tableau IX, les résultats obtenus.

C'est le chlorure de polyvinyle qui possède la plus grande résistance chimique, tandis que celle du formalvinyl est la plus faible.

Nous nous sommes attachés spécialement à l'étude de la résistance aux acides, car les solutions de produit radioactif utilisées sont souvent des solutions acides plus ou moins concentrées.

TABLEAU IX.

Acides.	Chlorure de polyvinyle.	Polystyrène.	Formvar.
HCl.........	Attaque nulle	Attaque nulle	Attaqué à N
SO_4H_2.......	»	»	Détruit dès N/1000
NO_3H.......	»	Résiste jusqu'à N/10, attaqué à N	Attaqué dès N/10
CH_3—COOH.	»	Attaque nulle	Attaqué à N

N. B. — Les essais ont été effectués jusqu'à la concentration normale N.

L'action des bases sur ces films minces est beaucoup plus faible que celle des acides oxygénés, nous avons constaté que, seul, le formalvinyle est attaqué par les bases concentrées.

6. **Conclusions.** — A l'aide de l'étude sur la dissolution de différents polymères et les conditions de l'étalement des solutions obtenues, nous avons réussi à fabriquer des films minces d'une épaisseur de 1 μg/cm², comparables aux meilleurs films donnés dans la littérature.

L'étude optique a permis de déceler les variations d'épaisseur et les défauts d'homogénéité et a contribué à l'amélioration de la qualité de ces films.

Les résultats obtenus nous incitent à poursuivre ce travail dans les domaines suivants :

1° Étude d'un plus grand choix de hauts polymères, ce qui entraînera également une étude plus développée des solvants et des conditions de dissolution.

2° Une étude plus poussée de l'étalement et surtout du relèvement des films formés sur surface solide, en regardant de plus près la nature du contact film-verre et des lubrifiants appropriés.

3° Mesure de la résistance mécanique des films utilisés comme fenêtre de compteur Geiger-Müller.

Enfin, nous envisageons d'étudier au travers de ces films, d'une part la diffusion des vapeurs organiques utilisées dans le fonctionnement des compteurs, proportionnel ou Geiger-Müller, d'autre part de gaz radioactifs comme l'émanation du radium (Ra).

Manuscrit reçu le 25 avril 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] COOP D. H. et GREENBERG D. M. — *Rev. Sc. Inst.*, 1943, **14**, 205.
[2] SURUGUE. — Les techniques du laboratoire, Ed. C.N.R.S.
[3] WOLFSOM J. L. — *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **22**, 280.
[4] SUZOR F. et CHARPAK G. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 1.
[5] AGNEW et ANDERSON. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 868.
[6] LANGMUIR. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 327.
[7] LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 84.
[8] LANGMUIR. — *Chem. Phys.*, 1933, 756.
[9] LANGMUIR. — *Science*, 1938, **87**, 493.

[10] HARKINS. — *Tables annuelles de constantes*, 1952, n° 5.
[11] HARKINS et MORGAN. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1925, **11**, 637.
[12] HARKINS. — *Chem. Phys.*, 1942, **10**, 342.
[13] ADAM. — Physic and Chemistry of surfaces, 1941, Oxford University Press.
[14] HARDY. — *Proc. Roy. Soc.*, 1912, A **86**, 610.
[15] HARDY. — *Proc. Roy. Soc.*, 1922, A **100**, 550.
[16] BURDON R. S. — Surf., Tension and spreading of liquids, 1943, Cambridge University Press.
[17] GUTTON. — Les lampes électromètres. *Conférences-Rapports sur la Physique*, vol. 5, Presses Universitaires, Paris.
[18] SIMONDS H. R. S., SCHERMANN MM. et BIGELOW. — Les nouveaux matériaux de synthèse américains, 1948, Paris, Ed. C. N. R. S.
[19] MEYER M. — Introduction à l'étude des matières plastiques, 1948, Paris, Ed. Dunod.
[20] GUASTALLA. — *J. Chim. Phys.* (sous presse).

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 13, NOVEMBRE 1952, PAGE 549.

CALCUL NUMÉRIQUE DU POTENTIEL ET DU FLUX D'UN DISQUE UNIFORMÉMENT CHARGÉ

Par MICHEL LAUDET,
Faculté des Sciences de Toulouse.

Sommaire. — Le potentiel électrostatique V d'un disque circulaire uniformément chargé, est analytiquement connu en tout point de l'espace. On peut en donner plusieurs développements en série et même en obtenir une expression intégrale relativement simple. Ces expressions conduisent, en général, à des calculs longs, si l'on se propose de déterminer le potentiel en un point quelconque. On a alors intérêt à faire appel à la méthode de relaxation, à la fois très simple et très générale. L'application de cette méthode, qui nécessite la connaissance du potentiel V sur les limites du domaine étudié, ne semble pas avoir été beaucoup utilisée pour l'étude des systèmes non bornés.

1. **Introduction.** — Nous nous sommes proposés, dans ce travail, de comparer les différentes méthodes permettant de calculer numériquement la valeur du potentiel en un point quelconque de l'espace d'un disque uniformément chargé et à préciser, pour chacune d'elles, les régions où elles pouvaient être pratiquement utilisées. En particulier, ces méthodes se prêtent bien au calcul de V sur les limites du domaine étudié. Nous avons ensuite appliqué la méthode de relaxation pour la détermination du potentiel dans le domaine ainsi borné. Enfin, pour mettre en évidence la généralité et la simplicité de la méthode de relaxation, nous l'avons appliquée au calcul de la fonction flux d'induction Φ qui détermine les lignes de force.

Outre l'étude systématique de la méthode de relaxation dans le cas des systèmes de révolution non bornés, un certain intérêt s'attache à l'exemple traité. On sait, en effet, que la connaissance des fonctions V et Φ relatives à un disque uniformément chargé, permet de résoudre le problème d'un cylindre droit uniformément polarisé et celui d'un solénoïde mince.

Signalons que le problème traité dans cet article ne correspond pas au cas d'un disque conducteur électrisé, pour lequel le potentiel est constant et la répartition de la charge non uniforme.

2. **Expressions analytiques du potentiel V en un point quelconque de l'espace.** — Ces expressions, qui sont bien connues et que nous allons brièvement rappeler, consistent à résoudre l'équation de Laplace

$$\Delta V = 0$$

et à déterminer les solutions de cette équation qui,

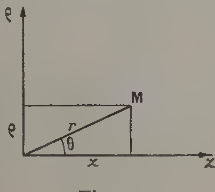


Fig. 1.

dans le cas étudié, se réduisent sur l'axe Oz du disque à l'expression classique du potentiel

$$V = \frac{\sigma b}{2\varepsilon_0}\left\{\sqrt{1+\left(\frac{z}{b}\right)^2}-\left|\frac{z}{b}\right|\right\}, \tag{1}$$

dans laquelle b est le rayon du disque et σ la densité de charge.

En désignant par V_0 le potentiel au centre du disque, la relation précédente s'écrit

$$V = V_0\left\{\sqrt{1+\left(\frac{z}{b}\right)^2}-\left|\frac{z}{b}\right|\right\}. \tag{2}$$

1° *Développement en série entière.* — Pour un

point M situé à une distance ρ de l'axe de révolution, la fonction potentiel V est une fonction de ρ et de z.

Sur l'axe où $\rho = 0$ nous poserons

$$V(0, z) = f(z).$$

Avec ces notations, le potentiel en un point M (ρ, z) aura pour expression

$$V = f \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{(-1)^k}{(k!)^2} \left(\frac{\rho}{2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} \right)^{2k}.$$

Soit, dans le cas du disque,

$$\begin{aligned} V(\rho, z) = V_0 \Bigg\{ & \left[1 + \left(\frac{z}{b} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{z}{b} - \frac{\rho^2}{4} \left[1 + \left(\frac{z}{b} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \\ & + \frac{\rho^4}{64} 3 \left[1 + \left(\frac{z}{b} \right)^2 \right]^{-\frac{7}{2}} \left[4 \left(\frac{z}{b} \right)^2 - 1 \right] \\ & - \frac{\rho^6}{2304} 3^2 . 5 \left[1 + \left(\frac{z}{b} \right)^2 \right]^{-\frac{11}{2}} \\ & \times \left[1 - 12 \left(\frac{z}{b} \right)^2 + 8 \left(\frac{z}{b} \right)^4 \right] + \ldots \Bigg\} \qquad (3) \end{aligned}$$

Cette série est toujours convergente pour $\rho^2 < z^2 + b^2$.

La formule (3) n'est d'un emploi commode qu'au voisinage de l'axe où l'on peut se contenter des premiers termes de la série.

Nous l'avons utilisée pour calculer le potentiel dans le plan du disque ($z = 0$) pour des valeurs de $\frac{\rho}{b}$ successivement égales : 0,2, 0,4 et 0,6.

Le calcul des dérivées successives de $f(z)$ pour $z = 0$ est notablement simplifié et l'on peut conserver un plus grand nombre de termes dans la série (3) sans pour cela être conduit à des calculs fastidieux.

2° *Développement en série de polynomes de Legendre.* — Il est également possible de donner un développement de la fonction potentiel rattaché directement à la théorie des multipôles en coordonnées polaires.

Supposons que nous ayons développé le potentiel sur l'axe sous les deux formes suivantes :

$$V = \sum a_n z^n, \qquad V = \sum a_{(n+1)} z^{-(n+1)}.$$

Le potentiel dans tout l'espace s'exprimera par l'une ou l'autre des deux séries

$$\left. \begin{aligned} V &= \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n r^n P_n(\cos\theta), \\ V &= \sum_{n=0}^{n=\infty} a_{(n+1)} r^{-(n+1)} P_n(\cos\theta), \end{aligned} \right\} \qquad (4)$$

dans lesquelles P_n est le polynome de Legendre de degré n. On voit, en effet, que les séries (4) satisfont à l'équation de Laplace en coordonnées polaires et, pour $\theta = 0$, on retrouve le potentiel sur l'axe, puisque l'on a, quel que soit n :

$$P_n(1) = 0.$$

Fig. 2.

Dans le cas du disque, les développements (4) s'écrivent

$$V(r, \theta) = V_0 \left\{ 1 - \frac{r \cos\theta}{b} + \sum_{n=1}^{h=\infty} C^n_{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{b} \right)^{2n} P_{2n}(\cos\theta) \right\}, \qquad (5)$$

$$V(r, \theta) = V_0 \sum_{n=1}^{n=\infty} C^n_{\frac{1}{2}} \left(\frac{b}{r} \right)^{2n-1} P_{2n-2}(\cos\theta), \qquad (6)$$

(5) et (6) sont respectivement convergents pour $r < b$ et $z > b$.

Les développements précédents sont intéressants lorsqu'on les utilise dans des conditions telles que la convergence soit satisfaisante, en ne conservant qu'un petit nombre de termes, c'est-à-dire soit au voisinage de la distribution pour la série (5), soit suffisamment loin pour la série (6).

Nous avons utilisé ce dernier développement limité aux trois premiers termes

$$\begin{aligned} V(r, \theta) = V_0 \Bigg\{ & \frac{1}{2} P_0 \left(\frac{b}{r} \right) - \frac{1.1}{2.4} P_2 \left(\frac{b}{r} \right)^3 \\ & + \frac{1.1.3}{2.4.6} P_4 \left(\frac{b}{r} \right)^5 \Bigg\} \qquad (7) \end{aligned}$$

pour calculer les valeurs du potentiel V sur les limites AC et CB du domaine étudié (*fig.* 3).

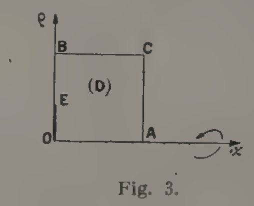


Fig. 3.

3° *Expresion intégrale de V.* — Nous donnerons enfin une expression intégrale du potentiel V particulièrement intéressante au voisinage du bord du disque, c'est-à-dire précisément dans la région où les développements précédents sont inutilisables par suite du trop grand nombre de termes qu'exigerait un calcul précis de V.

Considérons d'abord le cas d'une circonférence

uniformément chargée, de rayon a. On sait [3] que le potentiel peut s'exprimer sous la forme

$$V(\rho, z) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^\infty \mathcal{J}_0(ma)\mathcal{J}_0(m\rho)\, e^{-m|z|}\, dm. \quad (8)$$

En effet, d'une part cette équation obéit à l'équation de Laplace en coordonnées cylindriques qui, dans le cas des systèmes de révolution, a pour expression

$$\frac{\rho}{R}\frac{d}{d\rho}\left(\rho\frac{dR}{d\rho}\right) + \frac{\rho^2}{z^2}\frac{d^2 z}{dz^2} = 0.$$

D'autre part, d'après l'identité bien connue

$$(\rho^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} = \int_0^\infty \mathcal{J}_0(m\rho)\, e^{-m|z|}\, dm$$

sur l'axe, où $\rho = 0$, la relation (8) se réduit à

$$V(0, z) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\sqrt{z^2 + a^2}}.$$

Pour passer au potentiel d'un disque uniformément chargé de rayon b, il suffit d'intégrer l'équation (8) sur la variable a. Q étant la charge totale du disque, on obtient

$$dQ = \frac{Q}{\pi b^2} 2\pi a\, da,$$

et il vient

$$V(\rho, z) = \frac{Q}{2\pi\varepsilon_0 b^2}\int_0^\infty J_0(m\rho)\, e^{-m|z|}\, dz \int_0^b a J_0(ma)\, da,$$

soit, en désignant par σ la densité de charge,

$$V(\rho, z) = \frac{\sigma b}{2\varepsilon_0}\int_0^\infty J_0(m\rho) J_1(mb)\, e^{-m|z|}\, \frac{dm}{m}. \quad (9)$$

Cette expression permettrait de calculer le potentiel en un point quelconque de l'espace, mais les calculs auxquels elle conduit sont relativement longs.

Par contre, dans le plan du disque, la relation (9) prend la forme plus simple :

$$V(\rho, 0) = V_0 \int_0^\infty J_0(m\rho) J_1(mb) \frac{dm}{m}. \quad (10)$$

C'est à partir de cette expression que nous avons calculé le potentiel dans le plan du disque pour $\frac{\rho}{b}$ successivement égal à 0,8, 1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2 et 2,2.

3. **Méthode de relaxation**. — Dans la plupart des cas, les expressions précédentes ne donnent lieu à des calculs rapides qu'au voisinage de l'axe ou loin de la distribution. Par contre, lorsque l'on se propose de calculer la fonction potentiel V dans tout l'espace, elles conduisent, le plus souvent, à des calculs longs et fastidieux. Il est préférable de faire alors appel à la méthode de relaxation. Cette méthode, très générale, s'applique à la résolution des équations différentielles et des équations aux dérivées partielles d'un type quelconque. Elle consiste à calculer les valeurs d'une fonction ψ devant satisfaire à une équation aux dérivées partielles, aux nœuds d'un réseau convenablement choisi, après avoir remplacé l'équation considérée par une équation aux différences finies. Elle suppose connues les valeurs de ψ sur les limites du domaine étudié.

1° *Rappel des formules utilisées.* — Dans le cas des systèmes de révolution, le plus simple est de choisir un réseau qui, dans un plan méridien, soit constitué par un quadrillage régulier de côté a.

Supposons que la fonction ψ satisfasse à une équation du type

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\rho^2} + \frac{K}{\rho}\frac{\partial\psi}{\partial\rho} = 0, \quad (11)$$

K étant une constante. Pour $K = 1$, on a l'équation de Laplace et ψ n'est autre que la fonction potentiel V. Pour $K = -1$, on a l'équation de la fonction flux.

En se limitant à l'approximation du second ordre, ψ peut se développer au voisinage d'un point (ρ_0, z_0) suivant l'expression

$$\psi(\rho, z) = \psi_0 + \frac{1}{1!}\left\{(\rho - \rho_0)\frac{\partial}{\partial\rho} + (z - z_0)\frac{\partial}{\partial z}\right\}_0 \psi + \frac{1}{2!}\left\{(\rho - \rho_0)\frac{\partial}{\partial\rho} + (z - z_0)\frac{\partial}{\partial\rho}\right\}_0^2 \psi. \quad (12)$$

En appliquant cette formule aux quatre points 1, 2, 3, 4 (*fig.* 2), on en déduit aisément, en posant

$$z - z_0 = \pm a, \qquad \rho - \rho_0 = \pm a, \qquad \rho_0 = Ia,$$

les expressions

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_0 = \frac{1}{2a}(\psi_1 - \psi_3), \qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\right)_0 = \frac{1}{2a}(\psi_2 - \psi_4), \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\rho^2}\right)_0 = \frac{\rho}{a}\{\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 - 4\psi_0\}. \quad (14)$$

En portant (13) et (14) dans (11), on obtient

$$8I\psi_0 = 2I\psi_1 + (2I + K)\psi_2 + 2I\psi_3 + (2I - K)\psi_4. \quad (15)$$

En appliquant (12) aux quatre autres points 5, 6, 7, 8, on obtiendrait, par un calcul identique au précédent,

$$8I\psi_0 = (2I + K)\psi_5 + (2I + K)\psi_6 + (2I - K)\psi_7 + (2I - K)\psi_8. \quad (16)$$

Les formules (15) et (16), dites respectivement formule normale et formule diagonale, ne sont pas valables pour les points de l'axe. Pour ces derniers, on établit la formule suivante :

$$2(K + 2)\psi_0 = \psi_1 + 2(K + 1)\psi_2 + \psi_3 \quad (17)$$

à la même précision que les précédentes.

Admettons que nous nous donnions des valeurs de ψ sur une courbe fermée entourant un certain

domaine D, le problème consiste à déterminer ψ à l'intérieur de D et la méthode à remplacer le problème initial par un problème aux différences finies.

Pour tous les détails concernant l'application de cette méthode, nous renvoyons le lecteur aux articles [1] et [2] signalés dans la bibliographie.

2° *Application au disque.* — Nous avons limité l'étude de la répartition du potentiel dans un plan

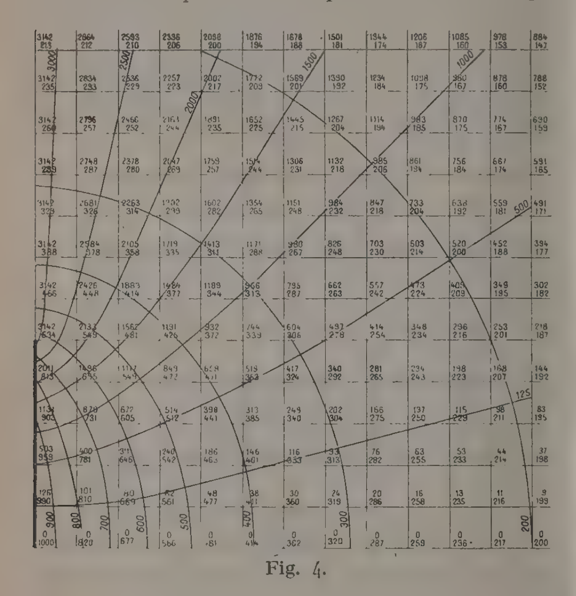


Fig. 4.

méridien à celle d'un carré OACB dont les côtés ont pour longueur 2,4 b, b étant le rayon du disque.

La valeur du potentiel sur le pourtour du domaine étudié a été calculée comme nous l'avons précédemment indiqué. La méthode de relaxation nous a permis d'obtenir ensuite la répartition du potentiel indiqué sur la figure 4.

On aurait pu se dispenser de calculer les valeurs de V dans le plan du disque. En effet, à l'extérieur

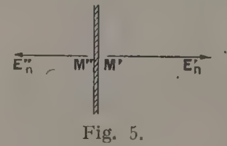


Fig. 5.

Erratum. — **Les deux vecteurs E'_n et E''_n sont égaux.**

du disque, dans le plan $z = 0$, la continuité du potentiel et de ses dérivées permet de poser $V_1 = V_3$ dans la formule (15) et d'obtenir la relation

$$8IV_0 = 4IV_1 + (2I+1)V_2 + (2I-1)V_4 \tag{18}$$

valable sur l'axe des ρ à l'extérieur du disque.

D'autre part, sur le disque lui-même, on peut établir une formule analogue aux précédentes permettant également de se passer de la valeur du potentiel.

Si E'_n et E''_n sont les composantes normales du champ en deux points M′ et M″ situés de part et d'autre du disque (*fig.* 5), on a

$$E'_n - E''_n = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}.$$

Or,

$$E'_n = E''_n,$$

d'où

$$E'_n = -\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}. \tag{19}$$

D'autre part, on a, avec les conventions précédentes et en se reportant à la figure 6 :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_0 = \frac{1}{2a}\{-3V_0 + 4V_1 - V_2\}. \tag{20}$$

La formule (20) appliquée successivement aux

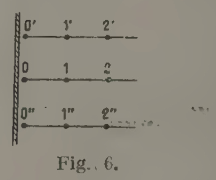


Fig. 6.

trois groupes de points 0, 1, 2; 0′, 1′, 2′; 0″, 1″, 2″ (*fig.* 6), donne

$$3V_{0'} - 4V_{1'} + V_{2'} = \frac{\sigma a}{\varepsilon_0},$$

$$3V_0 - 4V_1 + V_2 = \frac{\sigma a}{\varepsilon_0},$$

$$3V_{0''} - 4V_{1''} + V_{2''} = \frac{\sigma a}{\varepsilon_0}.$$

Les formules normale et diagonale permettent d'écrire

$$8IV_1 = 2IV_2 + 2IV_0 + 2I + 1)V_{1'} + (2I-1)V_{1''},$$
$$8IV_1 = (2I+1)V_{0'} + (2I+1)V_{2'} + (2I-1)V_{0''} + (2I-1)V_{2''}.$$

L'élimination des cinq quantités $V_{1'}$, $V_{2'}$, V_2, $V_{1''}$, $V_{2''}$, entre ces cinq équations donne

$$8IV_0 = 4IV_1 + (2I+1)V_{0'} + (2I-1)V_{0''} + 2Ia\frac{\sigma}{\varepsilon_0}. \tag{21}$$

Telle est la relation applicable pour les points du disque.

La simplicité des formules (18) et (21) comparée aux calculs que nécessite l'application des expressions (2) et (9) pour la détermination du potentiel dans le plan du disque, pourrait laisser supposer qu'il est préférable d'éviter ce calcul. Il n'en est rien. La convergence des différentes fonctions améliorées est beaucoup moins rapide et, malgré l'utilisation systématique de la fonction-différence δ, il faut parcourir le domaine un nombre beaucoup plus

considérable de fois que dans le cas où les valeurs de V sont connues sur tout le pourtour du domaine D.

L'application de cette méthode revient, en effet, à considérer un domaine double et, par suite, conduit, en gros, à une convergence quatre fois moins rapide.

D'autre part, la variation brusque du gradient de potentiel au voisinage du bord du disque (*fig.* 7) ne permet pas d'envisager, pour le sommet E, une formule aux différences finies. Il faudrait, dans cette région pour obtenir une précision suffisante, utiliser des carrés beaucoup plus petits et, par conséquent, très nombreux auxquels on ne peut songer.

Ainsi, avec des carrés de côtés $a = 0{,}1\, b$, au lieu de $a = 0{,}2\, b$ comme ceux qui nous ont conduit à la répartition du potentiel représenté sur la figure 4, nous avons obtenu, pour les points $(0{,}8\, b;\, 0)$, $(b;\, 0)$, $(1{,}2\, b;\, 0)$ les valeurs 752, 449, 424, au lieu de 813, 634, 466.

4. **Étude de la fonction flux.** — Dans le cas des systèmes de révolution, les fonctions potentiel V et flux d'induction Φ, dites fonctions associées, satisfont aux relations [3]

$$\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right) = -2\pi\rho\,\frac{\partial V}{\partial z}, \qquad \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right) = 2\pi\rho\,\frac{\partial V}{\partial \rho}, \qquad (22)$$

qui s'écrivent sous forme d'équations aux différences finies

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right)_2 - \left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right)_4 &= -2\pi a l (V_1 - V_3),\\ \left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right)_1 - \left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right)_3 &= 2\pi a l (V_2 - V_4).\end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Ces relations permettent de déduire $\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right)$ de la répartition obtenue pour V après avoir fixé la valeur de la fonction flux sur une ligne d'induction quelconque.

Ce calcul permet d'apprécier en particulier l'approximation obtenue dans la détermination de V. On connaît, en effet, la valeur de Φ dans le plan du disque

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right) &= \frac{V_0}{b}\pi\rho^2 \quad \text{pour} \quad z = 0 \quad \text{et} \quad 0 \leq \rho \leq b,\\ \left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right) &= \pi V_0 b \quad \text{pour} \quad z = 0 \quad \text{et} \quad \rho > b.\end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

L'application des formules (23) à la répartition obtenue pour V nous a donné des résultats satisfaisants, sauf au voisinage du sommet du disque où, comme nous l'avons précédemment souligné, la variation rapide des gradients nécessite l'emploi d'un quadrilage plus fin.

On a intérêt, pour la détermination précise de Φ, d'appliquer directement la méthode de relaxation à partir de l'équation (15) dans laquelle on fera $K = -1$.

On est d'ailleurs conduit à des calculs plus simples que pour la fonction potentiel, par suite de la facilité de déterminer les valeurs de Φ sur le pourtour du domaine D. En effet, l'axe du disque étant pris pour origine de la fonction flux, les valeurs de Φ dans le plan du disque sont données par les relations (24).

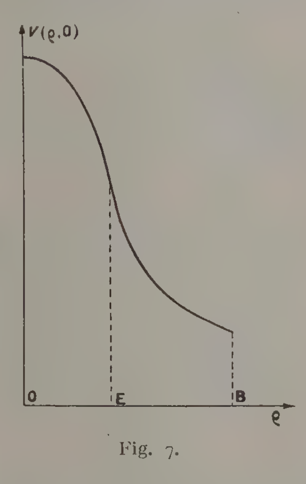


Fig. 7.

Enfin, le développement en série de Φ limité aux termes quadripolaires

$$\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right) = \pi V_0 b \left\{ 1 - \frac{z}{r} - \frac{3}{8} z \left(\frac{1}{r^3} - \frac{z^2}{r^5} \right) \right\}$$

permet de calculer les valeurs de Φ le long des côtés AC et CB du domaine D.

On a obtenu ainsi pour $\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right)$ la répartition indiquée sur la figure 4.

Cette étude a été effectuée sous la direction de M. E. Durand, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance pour ses précieux conseils.

Manuscrit reçu le 10 juin 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] SHORTLEY et WELLER. — The numerical solution of Laplace's equation. *J. Appl. Phys.*, 1938, **9**, 334-348.
[2] R. WELLER, G. SHORTLEY et B. FRIED. — *J. Appl. Phys.*, 1940, **11**, 283.
[3] E. DURAND. — Electrostatique et Magnétostatique (à paraître chez Masson).

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES DU BORE

Par J. LAGRENAUDIE.

Laboratoire de Physique de l'E. N. S.

Sommaire. — La conductibilité du bore à basse température dénote des énergies d'activation d'impureté de 0,06, 0,30, 0,40, 0,60 eV environ, les trois dernières selon la théorie de Wilson. La plus basse, attribuable à des impuretés de modèle hydrogénoïde, est en accord avec une constante diélectrique mesurée de 14. Le type est toujours p, mais la mobilité très faible. La photoconductivité, en accord avec les mesures de Weintraub, fixe l'énergie intrinsèque à 1,2 eV environ.

Nous avons effectué une étude générale sur les propriétés de l'élément Bore, au laboratoire de Physique de l'E. N. S. :

1° Conductibilité à différentes températures;

2° Absorption et réflectivité dans le visible et l'infrarouge;

3° Photoconductivité;

4° Effets divers, notamment le signe de la tension thermoélectrique et les effets rectifiants;

Le bore mis en œuvre a été de trois sources :

A. Bore fourni par M. Freymann et obtenu par M. Stieber par cracking de BBr_3, chez M. Hackspill;

B. Bore obtenu par cracking de B_2H_6 et déposé sur verre, en couche mince;

C. Bore fondu au laboratoire de M. Trombe.

1. Mesures de la conductivité aux basses températures. — Les premières mesures de ce

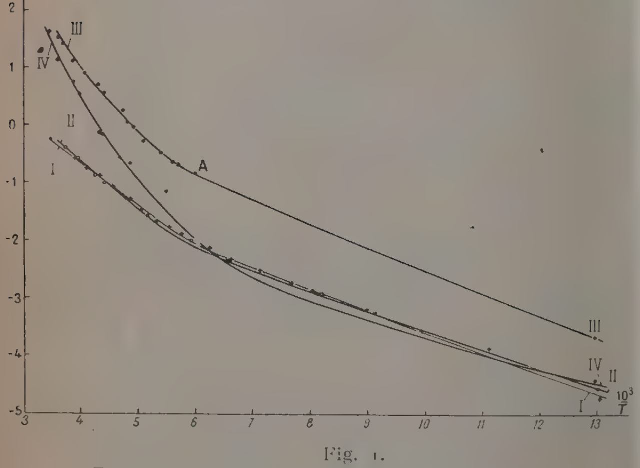


Fig. 1.

Bore avec sondes.

I. $\delta^* \sim 0{,}07$ à — 196° C; $\delta^* \sim 0{,}15$ à + 20° C.

II. $\delta^* \sim 0{,}06$ à — 196° C; $\delta^* \sim 0{,}16$ à + 20° C.

III. $\delta^* \sim 0{,}08$ à — 196° C; A est sur la branche à faible pente; $\delta^* \sim 0{,}22$ à 250° K.

IV. $\delta^* \sim 0{,}05$ à — 196° C; $\delta^* \sim 0{,}32$ à température ordinaire.

genre ont été faites par Weintraub [1], puis Freymann [2]; traduites suivant le diagramme $\log \sigma /\!\!/ \frac{1}{T}$, elles montrent des courbes continues sans coude net et, sur le bore de Weintraub, la pente, côté hautes températures, correspond à une énergie intrinsèque de 1,2 eV environ.

Une série de mesures ont été effectuées sur le bore C, en morceaux munis d'électrodes de cuivre déposées électrolytiquement; celles-ci réalisent sur le bore des contacts sans barrières apparentes; des mesures faites sur un morceau muni de sondes (également obtenues par cuivrage) confirment que celles-ci sont peu importantes. On réalise ces sondes plus facilement par soudure d'un fil fin de Pt, qui adhère fortement au bore après chauffage au rouge.

Traduites sur le diagramme $\log_{10} \sigma \diagdown \frac{10^3}{T}$, les mesures faites conduisent à des courbes sans coudes aigus, mais présentant souvent plusieurs branches successives de pentes différentes, les plus faibles du côté des basses températures. Elles s'expliquent comme l'a fait Boer [3] dans le cas de CdS, par l'existence de plusieurs niveaux d'impuretés; dans un échantillon homogène, on obtient alors une ligne brisée à coudes nets, les températures de transition dépendant des concentrations des diverses impuretés; dans un morceau non homogène, les coudes deviennent flous.

Si l'on écrit

$$\sigma = A\, e^{-\frac{\delta}{KT}},$$

A variant comme une puissance de T, δ représente l'écart, en énergie, entre le niveau de Fermi et le bord de la bande où sont les porteurs libres, qui sont des trous dans le cas de B, selon l'effet thermoélectrique. La pente de la courbe $\log \sigma /\!\!/ \frac{1}{T}$ correspond à

$$\delta^* = \delta - T\frac{d\delta}{dT}.$$

Si l'on applique la théorie de Wilson, l'énergie d'impuretés est

$$\varepsilon = 2\delta \sim 2\delta^*,$$

ce qui a lieu si des impuretés d'un seul type sont présentes ou si l'on trouve une branche rectiligne de la courbe $\log \sigma /\!/ \frac{1}{T}$, loin du zéro absolu.

Aux très basses températures, s'il y a des impuretés des deux types opposés, δ est voisin de l'énergie d'activation ε des impuretés dominantes et l'on a sensiblement

$$\varepsilon \sim \delta \sim \delta^*.$$

Dans ce cas, seules les impuretés à énergie la plus faible interviennent, les autres ne sont pas ionisées; le rôle joué à plus haute température par les impuretés à énergie assez élevée montrent qu'elles sont en nombre élevé. Elles sont formées probablement, en partie au moins, par des défauts de réseau, facilités par la structure complexe du bore.

Les valeurs de δ^* trouvées, entre 300 et 77° K se groupent sensiblement autour des valeurs : 0,06, 0,15, 0,22 et 0,32 eV repérées sur les parties de courbe sensiblement rectilignes. Les deux dernières valeurs sont floues.

Les énergies d'activation d'impuretés seraient donc : 0,06 eV (en admettant $\delta \sim \varepsilon$ aux basses températures), 0,30, 0,44 et 0,64 eV.

Il existe au moins deux niveaux entre 0,40 et 0,65 eV, d'après les mesures faites.

En attribuant le niveau à 0,06 eV, à des impuretés chimiques (par exemple Si) se comportant comme un atome d'hydrogène, suivant le schéma utilisé dans Ge et Si, on trouve, avec une constante diélectrique mesurée de 14 environ pour le bore,

$$\varepsilon \sim \frac{13,56}{14^2} \frac{m^*}{m},$$

ce qui conduit pour les porteurs libres intervenant ici (trous) à une masse effective voisine de celle de l'électron libre.

L'existence d'impuretés à énergie d'activation élevée justifie la valeur importante, dès les températures, de l'ordre de 50° C, de la pente des courbes $\log \sigma /\!/ \frac{1}{T}$, ce qui rend le bore très sensible comme thermistor. Pour atteindre nettement l'énergie intrinsèque, cependant, il faut des mesures à température très supérieure à 100° C avec le bore de provenance C.

Les impuretés actives à énergie élevée devant être plus nombreuses que les impuretés chimiques, doivent être de même type que ces dernières, sans quoi celles-ci seraient toutes ionisées dès les basses températures et leur rôle n'apparaîtrait pas. Les impuretés de type opposé (doneurs, puisque B est de type p apparemment) ne font que ioniser partiellement les impuretés actives.

On interprète donc les courbes $\log \sigma /\!/ \frac{1}{T}$ dans le cas du bore, par l'existence de plusieurs niveaux d'impuretés, en échantillons peu homogènes. Ceci est justifié, d'une part par la faible fusibilité du

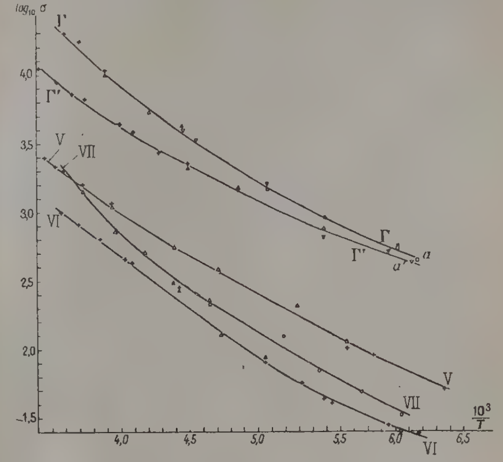


Fig. 2.

V. Selon la pente de la courbe entre — 116° C et — 196° C, $\delta^* \sim 0{,}074$; $\delta^* \sim 0{,}26$ vers 0° C.
VI. Selon la pente entre — 110° C et — 196° C, $\delta^* \sim 0{,}072$; $\delta^* \sim 0{,}16$ vers 0° C.
VII. Selon la pente entre — 110° C et — 196° C, $\delta^* \sim 0{,}073$; $\delta^* \sim 0{,}12$ vers 200° K.
VIII. Selon la pente vers — 196° C, $\delta^* \sim 0{,}06$ sur Γ et Γ'; $\delta^* \sim 0{,}14$ vers 250° K.

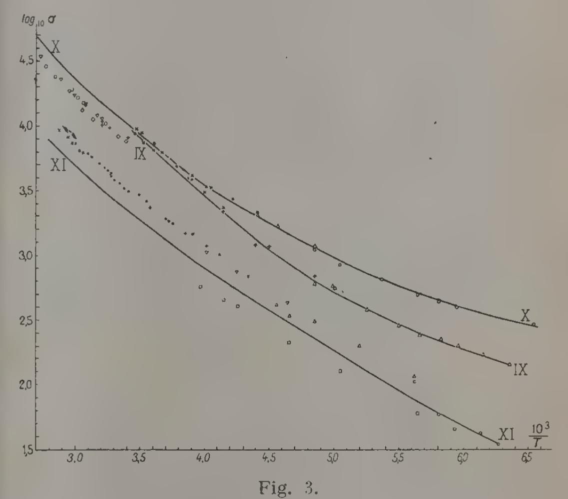


Fig. 3.

IX. Vers 300° K, $\delta^* \sim 0{,}18$.
X. Vers — 100° C, $\delta^* \sim 0{,}05$; vers 330° K, $\delta^* \sim 0{,}20$; à 250° K, $\delta^* \sim 0{,}12$.
XI. Vers 0° C, $\delta^* \sim 0{,}15$.

bore; d'autre part, l'exemple du silicium qui, bombardé en neutrons, acquiert des niveaux supplémentaires, à énergie d'activation élevée, dus à des défauts de réseau.

Certains morceaux, très peu résistants (1000 Ω ou

moins) manifestent une variation presque nulle de σ en fonction de T, avec très faible énergie d'activation : ils se comportent comme les échantillons très impurs de silicium et n'ont que peu d'intérêt. Ce sont, en général, les morceaux mal fondus, restés plus ou moins frittés.

2. **Constante diélectrique.** — La mesure de constante diélectrique a été effectuée avec un capacimètre sensible à 0,1 pF, sur quatre morceaux de bore C en lamelles taillées, polies et revêtues sur les deux faces d'aquadag formant électrodes. Le bore, pour être rendu suffisamment isolant, a été placé à température de l'azote liquide (77° K).

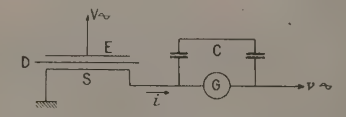
Les trois premiers morceaux ont donné $K \sim 13$ à 14; le dernier, irrégulier en contour, $K \sim 13$ à 21; la valeur la plus probable serait $K = 14$ (à 77° K).

La fréquence de mesure est dans le domaine hertzien, de sorte que le K mesuré correspond à K_0 en continu (ou K_∞, dans le cas d'un corps homopolaire).

3. **Effet thermoélectrique.** — La tension obtenue par différence de température de deux jonctions B-métal (une à température ambiante, l'autre chauffée jusqu'à 300° C environ), a été étudiée qualitativement, le courant passant dans un microampèremètre. On peut débiter jusqu'à 3 μA avec des effets de l'ordre du millivolt par degré et le sens correspond à un semi-conducteur de type p. Tous les morceaux étudiés, provenant des trois origines indiquées, manifestent un effet dans ce sens.

L'effet Hall étant impraticable jusqu'ici à cause de la trop faible mobilité des porteurs libres, on a, néanmoins, une présomption en faveur de la conductivité p dans le B.

4. **Effet de charge induite.** — A défaut de l'effet Hall, on peut avoir une idée sur la mobilité des porteurs présents en induisant électrostatiquement une charge $Q = CV$, comme l'a montré Liandrat et l'a effectué Shockley dans le cas de Ge.



Montage pour effet de charge induite.

S, Bouche mince de Bore ; D, Couche de vernis ; C, Condensateurs ne filtrage ; E, Electrode pour induction de charge par influeuce (goutte de mercure).

La conductance par unité de surface s est modifiée selon

$$\Delta s = \mu q,$$

q étant la charge induite par centimètre carré, μ la mobilité effective des porteurs libres (trous dans le cas du B, selon l'effet thermoélectrique). En alimentant le circuit en alternatif (50 p/s) et en créant la charge induite par une tension de même fréquence et même phase, on aura, sur un carré de 1 cm $\times$ 1 cm,

$$i = (s_0 + \Delta s)(v_0 \cos \omega t) = (s_0 + \mu c V_0 \cos \omega t)(v_0 \cos \omega t).$$

La composante continue du courant sera donc

$$i = \mu c V_{\text{eff}} v_{\text{eff}} \quad (\text{on suppose } V_{\text{eff}} \gg\gg v_{\text{eff}}).$$

Dans le cas du bore, l'effet a pu s'observer, très difficilement, sur une couche très mince de bore B (déposé sur verre par cracking de B_2H_6), le diélectrique étant une couche mince de vernis. Tenant compte des effets parasites de redressement entre le bore et les amenées de courant (aquadag), on trouve

$$i \sim 10^{-8}\,\text{A}, \qquad \text{avec} \quad v_{\text{eff}} \sim 30\,\text{V}, \qquad V_{\text{eff}} \sim 110\,\text{V}$$

et une capacité $C \sim 1$ pF.

On en tire $\mu \sim 3$ cm²/v-s, valeur très faible, explicable par l'état cristallin imparfait, et peut-être aussi la présence de niveaux électroniques superficiels. Le sens de l'effet confirme une conductivité de type p dans le cas du bore essayé.

5. **Photoconductivité.** — La photoconductivité du bore a déjà été indiquée par Freymann, dans le cas de morceaux obtenus par dissociation de BBr_3.

En reprenant l'étude de l'effet en lumière hachée par disque tournant (vers 500 c/s) et amplification du signal que l'on observe sur un oscillographe, on trouve photosensibles les trois catégories de bore précitées; les bores B et C sont sensibles seulement en lumière blanche, fournie par un arc à charbon et le signal suit la fréquence de modulation de la lumière, mais le bruit de fond, très important, empêche une observation de l'effet en lumière monochromatique; le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ n'a pas dépassé ici quelques unités, et fut réduit d'environ moitié par interposition d'une cuve à eau (4 cm d'eau environ), les morceaux étudiés ici (bores B et C) étaient de résistivité faible, inférieure à 100 000 Ω et impurs chimiquement ou physiquement.

Le bore A, obtenu à partir de BBr_3 est, par contre, photosensible en lumière monochromatique, de 0,4 à 1 μ environ, avec maximum à 0,7-0,8 μ, signal extrême à 1 μ et demi-réponse vers 0,9 μ. Le seuil photoélectrique correspond ainsi à 1,25 eV environ et la bande obtenue est attribuable à l'excitation intrinsèque du semi-conducteur; d'ailleurs, le bore A a une résistivité élevée, de l'ordre du mégohm et ne renferme que peu d'impuretés électriquement actives.

Une queue de photoconductivité dans l'infrarouge, par excitation d'impuretés ou de barrières internes, comme on en trouve dans de nombreux composés photoélectriques, serait trop faible ici et la rapide chute de l'effet du côté des grands λ montre que le seuil indiqué est intrinsèque.

En comparant avec l'énergie d'activation thermique selon la courbe de Weintraub, vers 600° C, on en déduit que, dans le bore, les deux énergies d'activation intrinsèque, thermique et optique, sont très voisines et valent 1,2 à 1,25 eV (à température ordinaire). Le bore est ainsi homopolaire, comme les autres métalloïdes, et se place très près du silicium.

D'autres mesures (de caractère purement optique) confirment la valeur indiquée et seront décrites ultérieurement.

Je tiens à remercier M. le Professeur Rocard, grâce auquel ce travail a pu être réalisé au laboratoire de Physique de l'E. N. S.

Manuscrit reçu le 30 juin 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] WEINTRAUB. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1913, **5**, 112; [courbe $\sigma = f(T)$ du bore].
[2] FREYMANN et STIEBER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **199**, 1109.
[3] BOËR. — *Ann. Physik*, 1952, **10**, 1-2.
[4] LARK-HOROWITZ. — *Semi-conducting Materials*, Conférence de Reading, 1950.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 13, NOVEMBRE 1952, PAGE 557.

RELATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS RADIOACTIVES DES NOYAUX ET LA STRUCTURE CHIMIQUE DES MOLÉCULES QUI LES RENFERMENT

Par R. DAUDEL,

Institut du Radium et Institut de Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie et à la Radioactivité (Centre de Chimie théorique de France).

Sommaire — On résume les principaux travaux théoriques et expérimentaux effectués jusqu'ici dans ce domaine. On indique dans quelles directions il semble souhaitable de poursuivre les recherches.

Introduction. — Jusqu'à ces toutes dernières années, les propriétés des noyaux étaient considérées comme pratiquement insensibles aux influences extérieures physiques ou chimiques tels que température, pression, état chimique, etc.

La période radioactive d'un noyau, par exemple, était, jusqu'alors, considérée comme une grandeur tout à fait spécifique de celui-ci.

Les diverses tentatives de modification des périodes radioactives sous l'influence de facteurs extérieurs avaient toujours échoué.

Des considérations théoriques et des expériences récentes ont montré, qu'en fait, les propriétés nucléaires sont sensibles à des effets physiques et chimiques.

Les échecs des expériences anciennes s'expliquent par le fait qu'il existait alors un nombre restreint de radioéléments, que le choix des noyaux étudiés n'avait pas été guidé par la théorie et que, même dans les meilleurs exemples, les modifications de périodes réalisables pratiquement restent assez petites.

En 1948, nous écrivions [1] que la théorie des interactions nucléaires ouvre actuellement deux domaines dont :

« la mise en évidence de la variation des périodes radioactives sous l'influence de l'ionisation ou d'effets similaires (changement de la nature chimique de la molécule dans laquelle se trouve l'atome radioactif, action de champs sur le cortège électronique ou autre perturbation de celui-ci).

« Ce type d'étude :

« 1° menée dans le cas de la conversion interne, pourrait permettre de choisir entre les deux mécanismes qui ont été proposés pour celle-ci et vraisemblablement confirmer directement le second; existence de deux voies indépendantes : la voie électron et la voie photon;

« 2° menée dans le cas de la capture *e*, pourrait prouver l'existence de types de capture autres que la capture K;

« 3° dans le cas de l'émission β, pourrait prouver l'existence de la création *e*. »

Le but de cet article est de montrer le chemin parcouru depuis 1948 et de préciser les principaux domaines qu'il y aurait encore lieu d'explorer.

I. — Le cas des noyaux radioactifs par capture d'électrons.

Les premières prévisions théoriques. — On sait, depuis les expériences d'Alvarez [2] de 1937,

que certains noyaux peuvent se désintégrer spontanément en absorbant un électron K de leur cortège : c'est le phénomène de capture K prévu en 1935 par Yukawa et Sakata [3].

Le bérylium 7, par exemple, se transforme en lithium avec une période d'environ 50 jours selon ce processus :

$$^{7}Be \rightarrow {}^{7}Li + \nu.$$

Le seul corpuscule éjecté nécessairement par le noyau au cours d'un tel phénomène est sans doute un neutrino ν : le recul des noyaux ^{7}Li, observé par Allen [4] semble une preuve expérimentale de cette hypothèse théoriquement nécessaire.

De plus, la perturbation du cortège électronique de l'atome sous l'influence de la disparition d'un de ses électrons et la modification de la charge de son noyau se traduit généralement par le départ d'un certain nombre de photons.

En fait, bien que jusqu'en 1948 on n'avait pu démontrer que la capture des électrons K, rien ne s'opposait à l'idée que les noyaux soient également susceptibles de capturer des électrons L, M, N, etc. De sorte qu'il était normal de penser que les désintégrations radioactives attribuées à des captures K étaient, en fait, dues à la capture *d'un quelconque des électrons du cortège*, la capture d'un électron K étant seulement plus probable.

C'est pourquoi nous avons proposé [1] d'appeler capture e le phénomène global, en réservant le nom de capture K, capture L à l'un de ces événements pris en particulier.

La probabilité de capture totale responsable de la désintégration observée devait donc s'écrire :

$$p = p_K + p_L + p_M + \ldots$$

où p_K, p_L, p_M représentent les probabilités particulières respectives de capture d'un électron K, d'un électron L, etc.

C'est en réfléchissant sur cette formule que R. Daudel [5] d'une part et E. Segré [6] d'autre part, ont remarqué qu'un ion devrait se désintégrer plus lentement qu'un atome : par exemple l'ion Be^{++} qui n'a plus d'électron L. Ils conclurent que le béryllium 7 sous forme métallique devrait avoir une période un peu plus courte que le béryllium 7 sous forme de fluorure, de chlorure, etc., car on peut penser que dans ces sels les électrons L du béryllium sont en partie déportés du côté de l'halogène très électronégatif.

La probabilité de capture d'un électron par un noyau peut être considérée comme proportionnelle à sa probabilité de présence dans ce noyau, c'est-à-dire au carré du module de la valeur de son onde dans ce noyau.

En utilisant les fonctions de Slater, on peut prévoir ainsi une différence de 1,6 pour 100 [7] entre la période de ^{7}Be et la période de Be^{++}.

Cette différence s'élève à 2,6 pour 100 quand on utilise les fonctions de Hartree [8].

On pouvait donc attendre entre le métal et les dérivés halogènes décrits ci-dessus une différence de période de l'ordre du pour-cent ou d'une fraction de pour-cent.

Les résultats de l'expérience. — Dans de premières expériences Bouchez, P. Daudel, R. Daudel et Muxart [7] comparèrent la période du béryllium 7 métallique à celle de son chlorure en solution.

Ils obtinrent un résultat semblant montrer que la période du métal était un peu plus courte, mais l'écart observé assez systématiquement était de l'ordre des erreurs expérimentales. Ils ne purent conclure nettement.

En 1948, les mêmes auteurs [9] améliorant le dispositif expérimental observèrent une différence de période de l'ordre du pour-cent entre le métal ^{7}Be et son fluorure solide : le métal comme prévu se désintégrant un peu plus vite que le fluorure.

Depuis, une discussion serrée des résultats [10] a montré que l'écart observé est très supérieur à l'erreur expérimentale (l'effet est certain), mais sa valeur absolue est mal connue (entre 2 et $5 \cdot 10^{-3}$ environ).

La découverte de cet effet est importante : c'est, en effet, la première fois que l'on a pu modifier, par des effets extérieurs (ici des effets chimiques), la période d'un noyau. De plus, la prévision du phénomène repose sur l'existence présumée de la capture L. La découverte de la différence des périodes peut être considérée comme la preuve indirecte de l'existence de la capture L.

Il est intéressant de noter que c'est précisément à cette même époque que la capture L a été expérimentalement mise en évidence par Kirkwood, Pontecorvo et Hanna [11] et [12] dans le cas de l'argon 37.

De son côté, Segré avait entrepris des expériences.

En 1949, il donne ses premiers résultats [13] :

$$\lambda_{BeO} - \lambda_{Be} = (-3{,}0 \pm 1{,}8) \cdot 10^{-4} \lambda_{Be}.$$

Autrement dit, à quelques 1/10000e près, l'oxyde de béryllium 7 et le métal présentent la même période.

Ce résultat est un peu surprenant puisque, d'après nos conceptions, on devrait s'attendre à trouver ici un effet un peu plus faible que dans le cas du fluorure (l'oxygène est moins électronégatif que le fluor), mais encore observable. La lettre de Seitz citée par Segré et Wiegand fournit peut-être l'explication. Exprimé par les mots d'un autre langage, ce texte peut se résumer ainsi :

a. l'oxygène « prend » des électrons au béryllium par électronégativité, mais l'ion O^{++} qui en résulte est très volumineux par rapport à l'ion Be^{++} et les

électrons que l'oxygène « prend » au béryllium restent près du noyau de celui-ci;

b. si, de plus, l'oxygène attire vers lui des électrons de valence, il apporte aussi les électrons de ses doublets.

En résumé, l'effet dû à l'électronégativité peut être compensé, voir dépassé par ces effets antagonistes.

Puisque l'oxygène est moins électronégatif que le fluor et que, de plus, la densité de l'oxyde de béryllium [3] est très différente de celle du fluorure [2], les résultats de Segré et Wiegand ne peuvent être comparés aux résultats de Bouchez, Daudel et Daudel et Muxart.

Mais, quelques mois plus tard, Leininger, Segré et Wiegand [14] ont fait connaître des résultats concernant le fluorure. Si l'on tient compte d'un erratum [15] ultérieur ces résultats se notent

$$\lambda_{Be} - \lambda_{BeF_2} = (0,84 \pm 0,10).10^{-3}\lambda_{Be}.$$

La constante radioactive du métal est donc bien trouvée supérieure à celle du fluorure, mais l'écart n'est ici que de 1 pour 1000, alors que dans les travaux français il avait été trouvé plus élevé.

Qualitativement, l'accord est excellent, quantitativement il est moins satisfaisant. Mais ce dernier fait peut trouver deux explications :

a. nous avons vu que dans les travaux français le sens de l'écart et son existence sont bien connus, mais que la valeur absolue de l'écart est assez imprécise;

b. le métal béryllium utilisé en France contenait des traces de sodium, destinées à augmenter l'écart des périodes.

Vers de nouvelles recherches. — On peut se demander ce qu'il reste à tenter dans le domaine de la relation entre la période de capture électronique d'un noyau et la structure de la molécule qui le renferme.

Il est bien évident que l'on peut multiplier les exemples. On pourrait, dans le cas du béryllium, traiter une série comme F_2Be, Cl_2Be, Br_2Be, I_2Be.

La comparaison précise des périodes permet, en effet, dans ces cas, de *comparer*, pour ces différentes molécules, les *valeurs relatives de la densité électronique au voisinage immédiat du noyau de béryllium*.

C'est une des rares méthodes qui permet une telle détermination.

On peut également se proposer d'observer une variation de période sous l'influence d'un effet physique (et non plus chimique).

Il est tentant, à ce sujet, de comparer la période du béryllium 7, métal solide et celle de ce même métal à l'état gazeux [16].

Dans une telle étude, on élimine l'effet de l'électronégativité et les effets de compression signalés par Seitz devraient prendre toute leur importance.

L'espace occupé par un atome de béryllium dans le métal gazeux est nettement supérieur à celui qu'il occupe dans le métal solide et les fonctions de Hartree permettent de calculer qu'environ un électron L de l'atome gazeux se trouve à l'extérieur du volume qu'il occupera après solidification.

La solidification entraîne donc la compression d'un électron L par atome de béryllium à l'intérieur de la sphère occupée par l'atome dans le solide. Le nombre des électrons L présent dans cette sphère est donc multiplié par 2 quand on passe du gaz au solide : la probabilité de capture L doit donc appréciablement augmenter et l'on devrait s'attendre à ce que le métal possède une période plus courte que le gaz : la différence dépassant celle qui a été observée dans les expériences précédentes.

Dans un tout autre ordre d'idées, on peut se demander si le cas du béryllium 7 est l'exemple qui doit se prêter le mieux à l'observation de tels phénomènes. Il est facile de voir qu'il est sûrement l'un des meilleurs.

La courbe de la figure 1 [17] montre comment

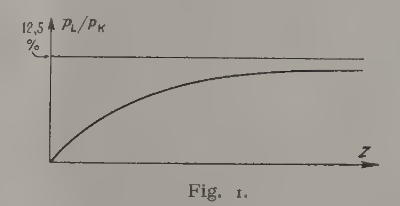


Fig. 1.

varie, avec Z, le rapport entre la capture L et la capture K.

Il croît régulièrement et tend vers 12,5 pour 100 (quand on adopte les fonctions de Schrödinger) quand Z augmente. Puisque dans les études précitées c'est en modifiant p_L que l'on modifie les périodes on a, semble-t-il, intérêt à choisir un élément lourd afin que p_L soit important. Mais dès que l'élément possède une couche M, il est difficile d'atteindre les électrons L et p_M est petit devant p_L.

On s'aperçoit vite qu'il reste préférable de s'adresser aux éléments de la deuxième période (1).

Cependant, il existe une autre possibilité intéressante qui ne semble pas encore avoir été exploitée, celle des noyaux qui ne peuvent capter les électrons profonds, mais seulement certains électrons plus superficiels.

Ce phénomène se produit lorsque l'énergie nécessaire à la transition nucléaire est très voisine de l'énergie m_0c^2 d'un électron libre au repos.

L'énergie d'un électron lié s'écrit

$$E = m_0c^2 - W_n,$$

si W_n représente l'énergie de liaison sur le niveau n.

(1) Chez les éléments de la première période, on ne connaît pas de cas de capture *e*. Autrement, on pourrait directement influencer fortement p_K.

Cette dernière énergie est d'autant plus grande (en valeur absolue) que le niveau est plus interne et il se peut que dans certains cas, l'énergie

$$E_K = m_0 c^2 - W_K$$

soit trop faible pour assurer la transition nucléaire correspondant à la capture, alors que

$$E_L = m_0 c^2 - W_L$$

soit suffisante.

Dans ce cas, il n'y a pas capture K, mais seulement capture L, M, N, etc.

On peut même envisager que la capture commence au niveau M ou au niveau N, etc.

Il est clair que dans un cas où la capture e commence par la capture L par exemple, on a

$$p = p_L + p_M + p_N$$

et tout effet influençant p_L ou même p_M risquera d'avoir une importante répercussion relative sur la période de capture du radioélément.

Du point de vue théorique, il reste également de nombreux points à éclaircir.

Il s'agirait d'abord de calculer avec précision les fonctions d'onde électroniques dans les différentes molécules étudiées.

Il y aurait ensuite intérêt à préciser le calcul de la probabilité de capture électronique par un noyau d'atome.

Habituellement, on traite ce calcul comme si tous les électrons du cortège étaient indépendants. On peut montrer que cette technique est raisonnable pour les noyaux lourds, car la variation de la charge du noyau au cours de la désintégration est faible en valeur relative.

En l'utilisant et grâce aux fonctions d'onde de Hartree, Benoist et Jean [18] ont obtenu, dans le cas de l'argon :

$$\frac{p_L}{p_K} = 8,1 \text{ pour } 100,$$

alors que l'expérience donne

$$\frac{p_L}{p_K} = 8,5 \pm 0,5 \text{ pour } 100.$$

Mais, dans le cas des noyaux légers, il semble qu'il y ait lieu de mener les calculs plus rigoureusement [19].

En fait, les électrons du cortège sont indiscernables et il n'est pas très logique de parler de capture K, capture L, etc., car il n'est pas possible de déterminer, par l'expérience, la nature de l'électron qui vient de provoquer une désintégration.

Ce que l'on peut savoir, c'est qu'avant capture on disposait d'un atome de béryllium avec deux électrons K et deux électrons L, et qu'après capture on dispose, par exemple, d'un atome de lithium avec deux électrons L et un électron K (l'atome nous fera savoir son état en expulsant un photon $L \rightarrow K$).

L'atome de lithium final présente « un trou K », mais on peut théoriquement montrer [19] que ce trou K peut résulter tout aussi bien d'une capture d'un électron K ou de celle d'un électron L chez le béryllium. Il serait donc plus souhaitable de parler de probabilité de réalisation d'un trou K, d'un trou L, etc. que de celle de capture K, capture L, etc.

J'insiste sur le fait que ce changement de langage entraîne une amélioration de la méthode de calcul et qu'il ne s'agit donc pas là d'un débat purement philosophique.

Enfin, si l'on désirait être absolument rigoureux, on devrait se souvenir qu'il n'est même pas très correct de parler d'électron K, d'électron L, etc., car c'est attribuer à des électrons en interaction des nombres quantiques particuliers et nous savons que, seul, le système global de ces électrons possède de tels nombres quantiques. Malheureusement, nous ne possédons pas encore de machine à calcul dont la puissance s'adapte à une telle rigueur et devrons encore nous contenter quelques années de l'approximation précédente.

II. — Le cas de la conversion interne.

Les prévisions théoriques. — Le cas de la conversion interne avait particulièrement retenu notre attention dans notre exposé en 1948 [20].

L'observation dans ce cas d'une variation de la période du noyau avec la structure chimique de la molécule qui le contient devait, en effet, permettre, selon nous, de préciser le mécanisme même de la conversion interne.

Initialement, la conversion interne avait été considérée comme un effet photoélectrique interne. On admettait que le photon émis par le noyau pouvait, avec une certaine probabilité, provoquer l'éjection d'un électron du cortège.

Selon ce thème, la probabilité d'émission du photon p_γ coïncide avec la probabilité p de désexcitation du noyau

$$p = p_\gamma.$$

Si, par ailleurs, on appelle k la probabilité pour que le photon une fois émis éjecte un électron, la probabilité p_e de sortie d'un électron sera

$$p_e = k p_\gamma$$

et celle de sortie d'un photon (soit p'_γ) sera

$$p'_\gamma = (1 - k) p_\gamma.$$

Selon une telle théorie, une perturbation du cortège électronique pourrait modifier k, donc le nombre des électrons émis par unité de temps, mais n'aurait pas

de répercussion sensible sur p, puisque ce terme ne dépendrait pas de k

$$p = p'_\gamma + p_e = kp_\gamma + (1 - k)p_\gamma = p_\gamma.$$

Plus tard, grâce aux idées de la Mécanique ondulatoire, on a expliqué très différemment le phénomène de la conversion interne.

On a admis que le noyau pouvait perdre son énergie d'excitation selon deux voies entièrement *indépendantes* : émission d'un photon ou transfert direct d'énergie sur un électron du cortège qui se trouve ainsi émis. On a pu, d'autre part, montrer par le calcul que la probabilité qu'un photon déjà émis par le noyau provoque l'éjection d'un électron du cortège était pratiquement négligeable dans la plupart des cas.

D'après ce nouveau point de vue, la probabilité p de désexcitation du noyau devient la somme de p_e probabilité d'éjection d'un électron et de p_γ, probabilité d'émission d'un photon

$$p = p_e + p_\gamma.$$

Le terme p, donc la vie moyenne du noyau excité, devient sensible à une variation de p_e, donc à toute modification du cortège électronique et il devient raisonnable de penser que la période d'un isomère nucléaire excité puisse dépendre de la structure chimique de la molécule qui le renferme.

Premiers faits expérimentaux. — En 1951, Bainbridge, Goldhaber et Wilson [21] ont observé expérimentalement une telle dépendance dans le cas du technécium 99. La découverte de ce phénomène nous semble fournir la première preuve directe en faveur de la nouvelle théorie de la conversion interne, qui était d'ailleurs à peu près universellement admise d'après une argumentation indirecte.

Le choix du technécium 99 s'est imposé aux auteurs, car ce noyau existe sous une forme excitée qui conduit à une transition isomérique de période assez longue (6 h) très convertie et de faible énergie (2 000 eV).

Il est clair que ces deux facteurs devaient favoriser l'observation d'une dépendance entre période et structure : le haut degré de conversion augmentant l'importance du terme p_e et la faible énergie, la sensibilité à toute perturbation du cortège.

La mesure de la période de l'isomère ^{99}Tc est d'ailleurs facilitée par l'existence d'une émission γ de 140 keV qui suit immédiatement la transition isomérique.

Bainbridge, Goldhaber et Wilson ont ainsi pu montrer que le tecnécium 99 déposé électrolytiquement sur cuivre a même période que le même technécium sous forme de sulfure Tc_2S_7, mais que, par contre, le technécium 99 sous forme de pertechnéciate de potassium (TcO_4K) possède une période plus courte (d'environ 3/1000e) que celle du technécium à l'état de sulfure ou de métal :

$$\lambda_{TcO_4K} = (1 + 0{,}0030 \pm 0{,}0001)\lambda_{Tc \text{ ou } S_7Tc_2}.$$

La précision des mesures (1/10 000e) est largement suffisante pour que l'on puisse être assuré de l'existence de ce phénomène.

Quelques calculs quantitatifs. — Slater [22] a effectué quelques calculs pour essayer de préciser la nature de la perturbation apportée à la distribution électronique quand on passe du métal à l'ion TcO_4^- et la répercussion de cette perturbation sur la période de l'isomère.

L'énergie d'isomérisation étant de 2 000 eV, ne peut éjecter de l'atome de technécium que des électrons M, N ou O.

Voici, d'après Slater, les probabilités respectives d'éjection des différents électrons d'un atome libre de technécium :

Électrons.	Probabilité d'éjection.
$3p$	0,60
$3d$	0,27
$4p$	0,10
$4d$	0,03
$5s$	0,00

Le rôle des électrons O est donc négligeable. Les effets chimiques ne modifient sensiblement que les fonctions d'onde des électrons $4p$, $4d$ et $5s$.

Ce sont donc surtout les modifications de distribution électronique portant sur les niveaux $4p$ et $4d$ qui auront des répercussions sur le phénomène de conversion interne.

L'étude des distances interatomiques montre que l'atome Tc est un peu plus comprimé dans l'ion TcO_4^- que dans le métal et cet effet rapprochant un peu plus du noyau de Tc les électrons $4p$ et $4d$ dans TcO_4^- que dans le métal suffit à expliquer le sens et l'ordre de grandeur du phénomène observé par Bainbridge et ses collaborateurs.

Comme dans le cas du béryllium et pour les mêmes raisons, il serait intéressant de comparer la période de ^{99}Tc métal et celle de ^{99}Tc vapeur.

On devrait s'attendre à trouver, pour la vapeur, une période plus longue (de quelques millièmes).

III. — Le cas de l'émission β.

La possibilité de mettre en évidence une dépendance de la période d'émission β avec la structure chimique est étroitement liée au problème de la création e.

La création e est un phénomène imaginé par Daudel, Benoist, Jacques et Jean [23] à la suite des travaux de Lecoin et Perey [24] signalant des cas de désintégration β où l'on ne parvenait pas à déceler tous les électrons qui devraient être émis.

Depuis ces électrons semblent avoir été découverts, mais l'existence du phénomène de création *e* reste très probable. Son existence semble théoriquement certaine, mais il n'a pas encore été observé, sans doute en raison du fait qu'il ne s'accompagne pas d'effets aisément décelables.

Il s'agit d'un type de désintégration β où l'électron émis par le noyau viendrait se loger dans le cortège du noyau émetteur.

Le calcul montre que la période de ce phénomène dépend, pour une large part, de la distribution électronique existant autour du noyau émetteur et, par conséquent, de la nature chimique de la molécule qui le contient [25].

En principe, toute désintégration β se partage entre l'émission β proprement dite et la création *e*. De sorte que toute perturbation du cortège devrait influencer la période de désintégration β. Mais, en fait, le calcul montre que la probabilité de création *e* est généralement très petite vis-à-vis de la probabilité d'émission [25] et [26], d'autant plus que le noyau émetteur est entouré d'un grand nombre d'électrons.

La création *e* ne devient notable que lorsque la désintégration met en jeu une faible énergie de transition.

Il semble que le cas du tritium soit l'un des plus favorables.

Sherk [27] a montré que, dans ce cas, le rapport entre la création *e* et l'émission β passe de 0,0035 pour la molécule de tritium à 0,0065 pour l'atome.

On devrait donc s'attendre à ce que la période du tritium atomique soit inférieure d'environ 3/1000e à celle du tritium moléculaire. Bien entendu, des variations de période du même ordre pourraient intervenir quand on passe d'une certaine molécule contenant du tritium à une autre.

L'observation de cette variation de période serait très intéressante, car elle permettrait de mettre en évidence l'existence même du phénomène de création *e*.

Conclusion.

Nous avions, théoriquement, prévu trois cas où il devait être pratiquement possible de découvrir une variation de la période d'un noyau avec la structure de la molécule qui le renferme :

a. celui de capture électronique;
b. celui de la conversion interne;
c. celui de l'émission β.

La dite variation a été observée dans les deux premiers cas. Cette observation a, de plus, permis de montrer l'existence de la capture *L* et précisé le mécanisme de la conversion interne.

Il resterait à rechercher le même effet dans le cas de l'émission β, où son observation conduirait à la découverte du phénomène de création *e*.

Note sur épreuve. — Depuis la rédaction de ce texte, nous avons eu connaissance d'un nouveau travail sur le même sujet. Bainbridge a annoncé que la période du technicien diminue de 0,025 % quand on comprime ce métal à 100 000 atm (311e Congrès national de l'American Physical Society. Voir *Chemical and Engineering News*, 1952, **30**, 7, 651).

Manuscrit reçu le 5 juin 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Daudel R. — Interaction entre le noyau et son cortège électronique, p. 59. *La Revue d'Optique*, éditeur.
[2] Alvarez. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 134.
[3] Yukawa et Sakata. — *Proc. Phys. Math. Soc.*, Japon, 1935, **17**, 467 et 1936, **18**, 128.
[4] Allen. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 692.
[5] Daudel R. — *La Revue Scientifique*, 1947, **85**, 162.
[6] Segré E. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 274.
[7] Bouchez, Mme Daudel, Daudel R. et Muxart. — *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 336.
[8] Benoist. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 309.
[9] Bouchez, Mme Daudel, Daudel R. et Muxart. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 525.
[10] *Voir*, par exemple, Bouchez, Mme Daudel, Daudel R., Muxart et Rogozinski. — *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 201.
Bouchez. — *Thèse, Paris*, 1950.
[11] Kirkwood, Pontecorvo et Hanna. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 497.
[12] Pontecorvo, Kirkwood et Hanna. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 982.
[13] Segré et Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 39.
[14] Leininger, Segré et Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 897.
[15] Leininger, Segré et Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 280.
[16] Ce travail est en cours à l'Institut du Radium (R. Bouchez, P. Daudel et R. Muxart).
[17] R. Daudel. — *Cours de Sorbonne*, fasc. I (C. D. U. éditeur).
[18] *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1848.
[19] *Voir*, par exemple : Daudel et Jean. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 354, et Benoist. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 52.
[20] Interaction entre le noyau et son cortège électronique, *La Revue d'Optique*, éditeur.
[21] Bainbridge, Goldhaber et Wilson. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1260.
[22] Slater. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1261.
[23] Daudel, Benoist, Jacques et Jean. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1427.
[24] Lecoin et Perey. — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **217**, 106.
[25] Daudel, Jean et Lecoin. — *J. Physique Rad.*, 1947, **8**, 238; *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 290.
[26] Jean. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 2064.
[27] Sherk. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 789.

PASSAGES D'ÉLECTRODES ISOLÉES POUVANT TENIR LE VIDE ET LA PRESSION

Par MM. P. PRUGNE et G. LECHAUGUETTE,

Commissariat à l'Énergie atomique, Service de Physique nucléaire,
Laboratoires du Fort de Châtillon, Fontenay-aux-Roses.

Sommaire. — Description de la fabrication de passages simples d'électrodes isolées, à travers des parois métalliques. Ces passages, robustes, offrant de grandes garanties d'étanchéité, de grandes résistances électriques et des faibles capacités, ont le grand avantage de pouvoir s'adapter facilement aux conditions particulières des expériences.

Un passage d'électrode isolée pouvant tenir le vide et la pression. — Les techniques actuelles de la physique expérimentale posent de nombreux problèmes dont le moindre n'est pas la réalisation de passages d'électrodes isolées pouvant tenir le vide et la pression et offrant de grandes garanties d'isolement. L'araldite, résine synthétique nouvelle, offrait les qualités nécessaires à la réalisation d'un tel passage.

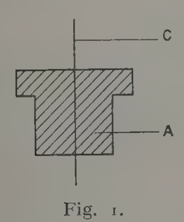


Fig. 1.

Nous avons mis au point un passage essentiellement constitué d'un corps (A) de résine araldite (type B coulée) et d'un fil de cuivre étamé (C) (*fig.* 1) et qui donne entière satisfaction au point de vue étanchéité et caractéristiques électriques. Sa réalisation, simple et offrant de grandes facilités d'adaptation comprend trois étapes principales qui sont :

1° préparation du fil de cuivre étamé;
2° moulage;
3° usinage.

1° *Préparation du fil de cuivre étamé.* — Les causes de fuites les plus fréquentes que nous avons rencontrées au cours de la mise au point de ce passage étaient dues à un mauvais collage de l'araldite sur le cuivre étamé : la fuite se créant alors le long du fil. Pour éliminer cette fuite, nous avons été amenés à faire autour du fil un enrobage préalable d'araldite type I nature en bâton. Ceci peut être fait de la façon suivante. Le fil de cuivre étamé, très soigneusement dégraissé avec un solvant est chauffé au-dessus d'une flamme. Le fil étamé étant à environ 60° C, on promène sur celui-ci un bâton d'araldite type I nature, une légère pellicule d'araldite se dépose sur le fil (*fig.* 2). L'enrobage ainsi réalisé est ensuite polymérisé à 180° pendant 1 h; il est nécessaire, pour cette opération, de faire tourner continuellement le fil dans l'enceinte chauffante.

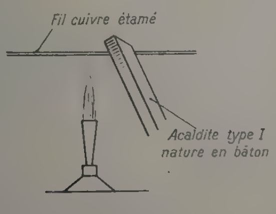


Fig. 2.

2° *Le moulage.* — Le moule est de préférence métallique; le laiton convient très bien. Au fond du moule est ménagé un trou de 1,2 mm de diamètre, permettant le passage de la tige de cuivre étamé. Une légère conicité du moule et trois ou quatre tiges logées dans la base du moule, faciliteront le démoulage. Il suffira de frapper convenablement dans le sens de la flèche (*fig.* 3).

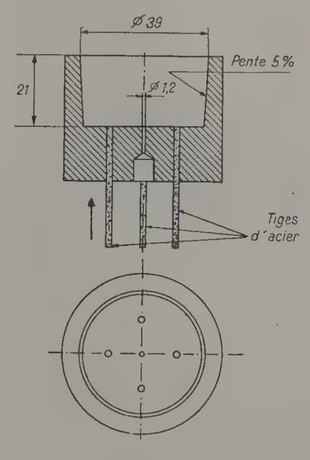


Fig. 3.

Si l'on doit envisager la fabrication de nombreux passages, on pourra étudier le moule de façon à lui donner la forme la plus rapprochée du passage définitif. Toutefois, s'il n'est envisagé que la fabri-

cation de quelques passages, il est préférable de donner au moule la forme la plus simple possible, évitant les arêtes qui peuvent, au refroidissement (retrait) provoquer des brisures à l'intérieur de la masse d'araldite.

Le moule est soigneusement graissé, à la graisse silicone, ou avec une solution de 5 pour 100 de cire d'abeille dans du trichloréthylène. La tige de cuivre étamé enrobée, introduite dans son logement, le moule est mis à l'étuve et chauffé à 150° C. A cette température, l'araldite coulée type B (préparée suivant la notice Saint-Gobain) peut être coulée dans le moule et polymérisée à 180° C pendant 3 h. Après la polymérisation complète, le moule est refroidi très lentement. On peut ensuite procéder

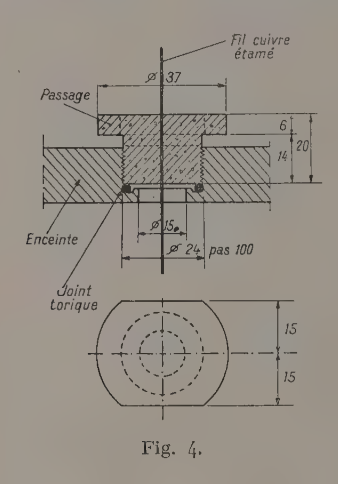


Fig. 4.

au démoulage comme il a été indiqué précédemment. Il arrive parfois, comme nous l'avons déjà signalé, que des brisures se produisent dans l'araldite au cours du refroidissement; nous avons, dans bien des cas, évité ces fêlures en pratiquant un démoulage à chaud après 1 h de polymérisation à 180° C. Ce démoulage, toutefois, est plus délicat et demande plus de précautions, l'araldite étant, à ce moment, plus fragile. La pièce est ensuite remise à l'étuve jusqu'à complète polymérisation.

3° *Usinage.* — L'araldite coulée type B s'avère, après polymérisation, un matériau très usinable présentant de grandes qualités mécaniques. Le passage fini de moulage a donc l'avantage de pouvoir être adapté à la demande; nous avons ainsi réalisé de nombreux passages, tous actuellement utilisés sur des chambres d'ionisation ou autres appareils devant tenir le vide et la pression. La grande facilité d'usinage de l'araldite coulée type B polymérisée nous a permis de réaliser deux types de fixation de ces passages, sur les enceintes utilisées. Les uns, constitués par un corps fileté, viennent se visser sur l'enceinte en écrasant un joint torique en perbunan graissé à la silicone; les autres, fixés à l'aide de vis, écrasent un joint torique en perbunan (*fig.* 4 et 5).

Tous ces passages ont été essayés à 60 kg/cm² sans qu'ils présentent quelque défaillance; leur excellente tenue au vide nous a permis de les adapter sur des compteurs fonctionnant à de basses pres-

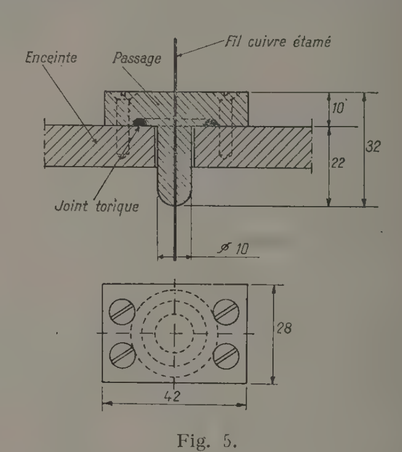


Fig. 5.

sions. Leur faible capacité, $2,5 \pm 0,5$ pF, mesurée dans les conditions d'emploi de la figure 4, peut encore être diminuée en modifiant convenablement les données géométriques du passage. Cette faible capacité, jointe à leur grande résistance (de l'ordre de 10^{12} Ω) ont fait que leur emploi est devenu fréquent pour les études nucléaires utilisant les techniques de la chambre d'ionisation, d'autant plus qu'ils offrent toutes garanties du point de vue étanchéité, qu'ils n'ont pas la fragilité des passages verre-métal et qu'ils sont facilement adaptables aux conditions particulières des expériences.

Ces travaux ont été exécutés sous la direction de M. Berthelot.

Manuscrit reçu le 16 mai 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

Rogozinski A. et Weill J. — Passages isolants, avec anneau de garde étanche au vide et à des pressions élevées. *Le Vide*, n° 32, 1951.

Moss C. J. — Araldite a new plastic. *Electronic engineering*, 1949.

ÉTUDE DES TRANSITIONS γ DE 188 keV DU Ra ET DE 87 keV DU RTh

Par C. VICTOR, J. TEILLAC, P. FALK-VAIRANT et G. BOUISSIÈRES.
Laboratoire Curie. Institut du Radium.

Sommaire. — Par la méthode des coïncidences α-électrons de conversion, on détermine le nombre d'électrons de conversion par désintégration.

A l'aide des données de la structure fine α, on peut en déduire le coefficient de conversion et la comparaison avec les résultats théoriques confirme que ces rayonnements γ sont des quadrupôles électriques.

Dans une Note récente, MM. S. Rosenblum et M. Valadarès [1] ont conclu, de l'étude des intensités relatives des raies de conversion dans les sous-niveaux de la couche L, que les rayonnements γ de 188 keV du Ra et de 87 keV du RTh étaient des quadripôles électriques E [2]. Nous avons entrepris la détermination du coefficient de conversion de ces rayonnements.

L'étude de la structure fine du rayonnement α du Ra [2] a montré que l'état excité de 188 keV était produit dans 6,4 pour 100 des désintégrations. La détermination du nombre N_e d'électrons de conversion par désintégration permet alors de connaître directement le coefficient de conversion

$$\alpha_{tot} = \frac{N_e}{0,064 - N_e}.$$

Dans ce but, nous avons étudié les coïncidences entre les α et les électrons de conversion avec un système de deux compteurs sans paroi [3] dont l'un travaillait dans la région proportionnelle et n'était sensible qu'aux α; on élimine de cette façon toutes les coïncidences β-électrons de conversion qui sont dues aux émetteurs β des dérivés du Ra.

Le Ra était purifié suivant la méthode de la dithizone [4]. Les sources déposées sur mica (0,9 mg/cm²) étaient recouvertes d'une goutte d'une solution de polyvinyle pour éviter le dégagement du Rn. Ainsi, nous avons pu suivre la croissance des dérivés et déterminer la pureté et l'intensité des sources utilisées. Nous avons également remarqué que le nombre de coïncidences ne variait pas au cours du temps, ce qui montre que le Rn, RaA et RaC' ne présentent pas de raie de structure fine intense.

La figure 1 représente l'absorption des électrons de conversion déduite de l'étude des coïncidences [5]; en ordonnées, nous avons porté le nombre d'électrons de conversion par désintégration. A l'origine, on trouve

$$N_e = 0,030 \pm 0,003,$$

d'où l'on déduit que le coefficient de conversion α total est égal à 0,88 [1] assez différent de celui de Stahel et Johner [11]. On peut remarquer également que le nombre d'électrons extraits de la couche K est beaucoup plus faible que le nombre d'électrons extraits de la couche L $\left(\text{une estimation grossière du rapport } \frac{K}{L} \text{ conduit à une valeur voisine de } \frac{1}{2}\right)$.

Le même travail a été entrepris pour le γ de 87 keV

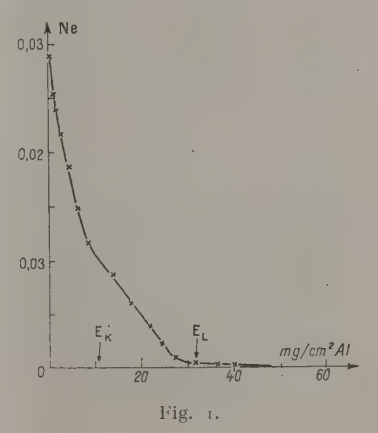


Fig. 1.

du RTh. On connaît déjà, pour cette transition le nombre de photons émis par désintégration [6], $0,02 \pm 0,007$, ainsi que le nombre d'états excités par désintégration [6] $N = 0,28$.

Le RTh a pu être obtenu exempt de ses dérivés (ThX, ThB, ThC) en extrayant sélectivement par de l'acétate d'éthyle le nitrate de ce radioélément en solution dans de l'acide nitrique $3N$ saturé de $Zn(NO_3)_2$. Nous avons été guidés dans le choix de ces conditions par les résultats de R. Bock [10]

[1] On peut également calculer le coefficient de conversion en partant de la valeur de l'intensité de la raie de structure fine de 4,8 pour 100 proposée par Karraker, etc. (*Phys. Rev.*, 1951, **83**, 390); on trouve un coefficient de conversion $\alpha_{tot} = 1,65$; l'accord avec la théorie est alors beaucoup moins bon.

qui a étudié le comportement de quantités macroscopiques de nitrate de thorium. En utilisant UX_1 comme indicateur de Th, nous avons observé que le rendement de l'extraction qui, d'après cet auteur, est excellent (99 pour 100) pour une concentration en nitrate de thorium de 0,1 mol/l, est encore de 75 à 80 pour 100 lorsque la concentration n'est plus que de 10^{-10} mol/l. Ces rendements correspondent à des volumes égaux du solvant et de la solution aqueuse. Avec $Ca(NO_3)_2$ comme relargant, la diminution du rendement est plus importante.

Pour ces expériences, nous disposions de 0,9 mC de RTh mélangé à quelques milligrammes d'oxyde de fer. Après dissolution du produit dans HNO_3, nous avons extrait le RTh dans les conditions

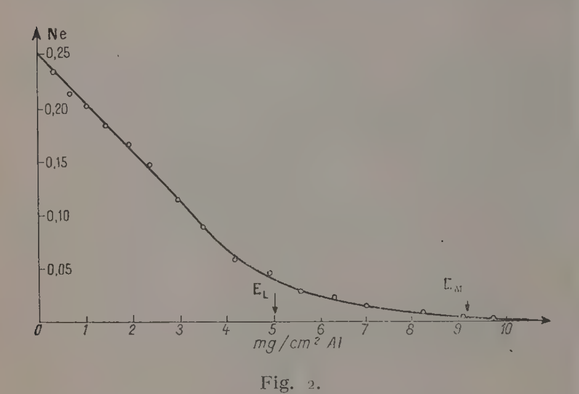


Fig. 2.

indiquées. Puis, pour améliorer la purification, nous avons ensuite lavé deux fois la solution organique de RTh avec une solution saturée de $Zn(NO_3)_2$ dans HNO_3, 3N. L'activité β des sources préparées par évaporation de quelques gouttes de la solution obtenue était nulle à l'origine. D'autre part, l'activité α des impuretés était, d'après la croissance de leur intensité, inférieure à 1 pour 1000 de l'activité de RTh.

On préparait les sources sur mica de 0,9 mg/cm² comme dans le cas du Ra.

On trouve, pour N_e (*fig.* 2) la valeur 0,25 ± 0,01 électron par désintégration qui s'accorde convenablement avec les résultats antérieurs.

Dans le tableau I, nous avons groupé les résultats sur les coefficients de conversion pour les comparer aux valeurs théoriques, en y joignant ceux relatifs à l'ionium [3] déjà discutés par Riou [6].

Les valeurs théoriques pour la couche L sont celles publiées récemment [8]. On constate que, compte tenu des imprécisions expérimentales et théoriques, l'accord est excellent si l'on admet que ces rayonnements sont des quadrupôles électriques. On peut ajouter, de plus, que la valeur du rapport $\frac{K}{L} \simeq \frac{1}{2}$ pour le Ra est également voisine de celle que l'on peut prévoir [9].

Tableau I.

	Io.	Ra.	RTh.
α_{tot} expérimental...........	46	0,88	12
α_{tot} théorique pour E[2].....	50	0,83	16

Nous tenons à remercier le Professeur I. Joliot-Curie pour les conseils bienveillants qu'elle n'a cessé de nous donner. Nous remercions également M. M. Valadarès pour les nombreuses discussions que nous avons eues avec lui.

Enfin, c'est grâce aux allocations accordées par le Centre National de la Recherche Scientifique que nous avons pu effectuer ce travail.

Manuscrit reçu le 8 juillet 1952.

Note. — Une nouvelle détermination de l'intensité de la raie de structure fine du Ra [12] (0,057 ± 0,003) donne, pour α_{tot} expérimental la valeur 1,10.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Rosenblum S. et Valadarès M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2359.
[2] Bastin-Scoffier G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 945.
[3] Falk-Vairant P. et Teillac J. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 659.
[4] Bouissières G. et Ferradini C. — *Anal. Chim. Acta*, 1950, **4**, 610.
[5] Falk-Vairant P., Teillac J. et Victor C. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 000.
[6] Riou M. — *Thèses*, Paris, 1952.
[7] Rosenblum S., Valadarès M. et Perey M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 385.
[8] Gellman H., Griffith B. A. et Stanley J. P. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 944.
[9] Goldhaber M. et Sunyar A. W. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 906.
[10] Bock R. — *Z. Anorg. allg. Chem. Dtsch.*, 1950, **263**, 146-168.
[11] Stahel E. et Jhoner W. — *Journ. Physique Rad.*, 1934, **5**, 37.
[12] Asaro F. et Perlman I. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 129.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

LA DÉTECTION DES PARTICULES PAR SCINTILLATIONS
I. PHOTOMULTIPLICATEURS

Par Daniel BLANC, Jean-François DETŒUF,
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France

et Paul MAIGNAN,
Laboratoire des Rayons X.

Sommaire. — On passe en revue les propriétés principales des photomultiplicateurs en disant quelques mots de la mesure de leurs caratéristiques et en signalant leurs imperfections. On donne des précisions sur les appareils commerciaux usuels.

On donne, enfin, quelques indications sur les compteurs de Geiger-Müller photosensibles associés à des scintillateurs.

Les calculs théoriques et statistiques seront abordés dans un article ultérieur. Les circuits électroniques ne sont pas étudiés.

En 1903, Crookes, ainsi que Elster et Geitel découvrirent que des écrans de SZn devenaient fluorescents sous l'impact de particules α. Il s'agissait de scintillations de courte durée.

Regener fut le premier à compter au microscope les particules α à l'aide de ces scintillations. Ce fut le point de départ des expériences de Regener, Rutherford et son école, etc. qui sont à la base de la découverte du noyau atomique et de la désintégration artificielle.

L'observation visuelle est pénible et ne peut suivre un comptage rapide, l'œil se fatigant vite; d'autre part, l'équation personnelle de l'observateur intervient beaucoup. On abandonna cette méthode dès que furent mis au point les détecteurs basés sur l'ionisation dans un gaz.

Cependant, en 1944, Curran et Baker [1], d'une part, Blau et Dreyfus [2], d'autre part, eurent l'idée de remplacer l'œil par un photomultiplicateur pour transformer les scintillations en impulsions électriques. Broser et Kallmann [3] introduisirent les substances organiques fluorescentes et les cristaux de grande surface pour la détection des β et des γ. Coltman et Marshall [4] détectèrent les α en associant des poudres luminescentes aux photomultiplicateurs.

Les multiplicateurs d'électrons furent découverts vers 1936 [5], mais ce n'est que depuis 1945 que la technique des photomultiplicateurs a fait de grands progrès : ce sont des appareils efficaces, de gain élevé et de grande sensibilité et, grâce à eux, les compteurs à scintillations purent rapidement rivaliser avec les dispositifs classiques (compteurs proportionnels et de Geiger-Müller [4]). C'est pourquoi nous les étudions en premier.

La figure 1 schématise la détection : une particule pénétrant dans le scintillateur y produit une fluorescence de courte durée. Les photons produits sont envoyés sur la photocathode du multiplicateur à l'aide d'un dispositif convenable (guide de lumière, réflecteur, etc.). Les photoélectrons sont multipliés sur des électrodes d'émission secondaire (dynodes)

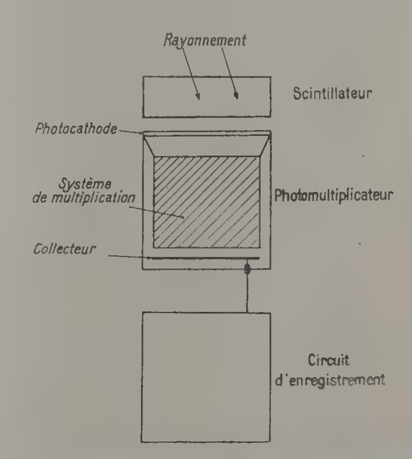


Fig. 1. — Schéma d'un compteur à scintillations.

et donnent à la sortie du tube une impulsion électrique, analysée et enregistrée par un circuit électronique.

Généralités. — Seuls sont utilisés les appareils statiques à focalisation (magnétique ou électrique) ou sans focalisation.

Les caractéristiques des tubes à focalisation magnétique étant très critiques, cette instabilité a arrêté

leur développement. Pour plus ample information *voir* [5].

Les multiplicateurs à focalisation électrique (R.C.A., Mazda) ont une forme telle que les électrons venant d'une dynode atteignent la surface utile de la suivante et que le champ électrique au voisinage de cette surface ait tendance à les en chasser. Ils ont une excellente efficacité, mais une disposition compliquée [6], [7].

Les dynodes des multiplicateurs sans focalisation (E. M. I., Lallemand) sont parallèles et ont généralement l'aspect de stores vénitiens. Des écrans de toile métallique parallèles aux dynodes améliorent l'émission secondaire. Leur efficacité est moins bonne, mais leur disposition beaucoup plus simple.

Caractéristiques fondamentales. — 1° Conversion photoélectrique, sur la cathode. — L'efficacité de conversion photoélectrique est $C\,f(\lambda)$ électrons par photon incident. C est l'efficacité de conversion photoélectrique au maximum de réponse de la photocathode, $f(\lambda) \leq 1$ est la réponse pour la longueur d'onde λ. *Voir* la figure 2 [8].

La photocathode est constituée par une couche d'antimoine-césium (antimoniure Sb Cs_3). On obtient la réponse S—4 si le support est un métal. La réponse S—5 correspond au même type de dépôt, mais avec une enveloppe transparente à l'ultraviolet. Pour le maximum de la courbe de réponse, l'efficacité est de 0,3 pour 100 par microampère par lumen [9], mesurée avec une source de tungstène à 2870° absolus, $C = 0{,}09$ pour une surface donnant 30 μA/lm.

Un dépôt Sb—Cs sur une paroi transparente donne la réponse S—9, S—8 si l'enveloppe est transparente à l'ultraviolet. L'efficacité est de l'ordre de 0,2 pour 100 par microampère par lumen [9] dans les mêmes conditions que plus haut. $C = 0{,}06$ pour une surface donnant 30 μA/lm.

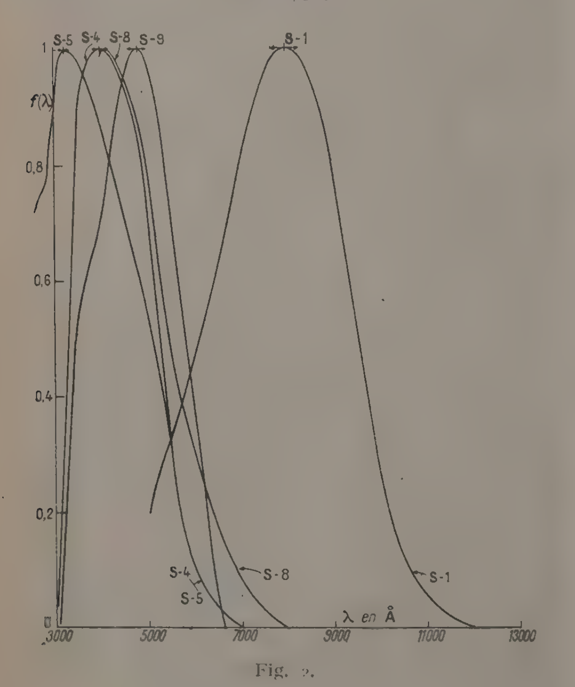


Fig. 2.

On utilise parfois des dépôts Ag-Cs-Oxyde de Cs (réponse S—1) sensibles dans le visible et l'infrarouge, mais très peu efficaces. $C = 0{,}003$ pour une surface donnant 30 μA/lm.

Depuis peu, on utilise de l'antimoniure de lithium [10]. Le courant résiduel serait moins important que dans le cas de l'antimoniure de Cs.

2° Collection des photoélectrons, sur la première dynode. — Elle est caractérisée par une efficacité E de collection qui varie de 50 à 90 pour 100 suivant le multiplicateur. La présence d'un champ magnétique extérieur diminue beaucoup cette efficacité, et il est important d'entourer le tube d'un écran de fer doux. Pour plus ample information, *voir* [11].

3° Multiplication, sur les dynodes. — Chaque dynode produit une multiplication D. Le transfert des

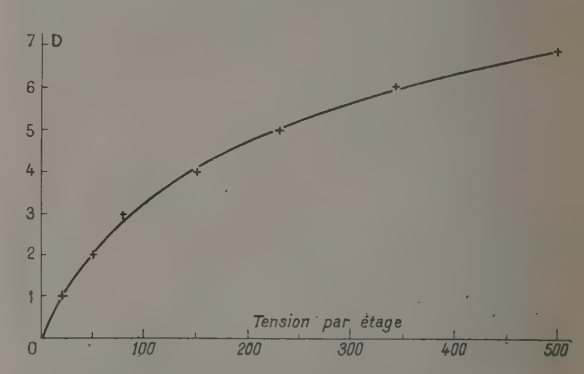


Fig. 3. — Multiplication D en fonction de la tension par étage (E. M. I. 4140) (dynodes Sb—Cs).

électrons d'une dynode à la suivante se faisant avec une efficacité η, le gain d'un tube de m dynodes est

$$G = (\eta D)^m$$

$\eta \simeq 1$ pour un appareil à focalisation, mais ne dépasse pas 0,6 dans le cas où il n'y a pas focalisation. D est fonction du champ, donc de la tension entre dynodes, *voir* figure 3 [12]. G est, par suite, une fonction sensible de la tension totale. Dans une région où D serait sensiblement proportionnel à la tension V entre étages

$$\frac{\Delta G}{G} = m \frac{\Delta V}{V}.$$

Pour $m = 10$, il faudra stabiliser à 0,1 pour 100 la tension pour stabiliser le gain à 1 pour 100.

Le gain devra être aussi élevé que possible, de façon à rendre inutile une amplification complémentaire à la sortie du tube. Ceci est précieux pour obtenir un temps de résolution court ($< 10^{-8}$ s), les amplificateurs linéaires ayant un temps de résolution plus élevé. On y parvient en utilisant un plus grand nombre de dynodes, en plaçant le tube à une tension supérieure à sa valeur normale, en le soumettant à des impulsions courtes, mais de grande

taille [14]. Sur le R. C. A. 931 A, des impulsions de 5 kV durant 2,5 μs permettent d'atteindre un gain de 10^9.

Nous n'avons pas tenu compte dans ce qui précède de l'efficacité de collection E des photoélectrons. Le gain effectif G', rapport du courant moyen sur l'anode au courant moyen sur la cathode, est $G' = EG$.

4° Mesure des caractéristiques fondamentales du tube. — *a. Le gain effectif.* — On mesure les courants d'anode et de cathode. Une difficulté provient de ce que, lorsque le courant de photocathode est mesurable, le courant d'anode excède le maximum permis. On fait alors une première mesure avec une tension totale de l'ordre de 300 à 400 V. Le gain est alors beaucoup plus faible, et directement mesurable. Pour fixer les idées, le courant de cathode sera de 0,1 μA et le courant d'anode de 100 μA pour un certain flux lumineux.

On réduit alors le flux de façon à ramener le courant d'anode à 0,1 μA, par exemple; le courant de cathode est de 10^{-4} μA. On applique alors la tension normale et, du courant d'anode, on déduit G'.

b. Efficacité de collection E. — On envoie sur la photocathode un flux lumineux extrêmement faible, de façon à ce que les photoélectrons émis le soient à intervalles assez espacés pour donner lieu chacun à une impulsion électrique distincte. Le nombre d'électrons quittant la cathode est, par seconde,

$$n = \frac{i_0}{eG'},$$

i_0 étant le courant d'anode et e la charge de l'électron,

On établit, d'autre part, la courbe intégrale du nombre d'impulsions par seconde. A cause du bruit de fond, on ne peut étendre les mesures jusqu'à la valeur zéro, mais on peut par extrapolation obtenir le nombre total d'impulsions n'. L'efficacité de collection est $E = \frac{n'}{n}$. D'où l'on déduit G.

Imperfections diverses. — 1° Courant résiduel (bruit de fond). — Ses causes sont :

a. Les ions résiduels du gaz qui remontent vers la cathode et la bombardent, provoquant l'émission d'électrons;

b. L'émission froide (effet de champ) créée par des aspérités ou des pointes sur les électrodes;

c. Des courants d'origine ohmique dans les isolants du tube;

d. L'émission thermoélectrique de la cathode, qui est le facteur essentiel. Une surface S—4 ou S—5 émet 1000 électrons par centimètre carré et par seconde à 30° C. On réduit ce phénomène dans de grandes proportions en refroidissant la cathode. *Voir* la figure 4.

S'y rattache l'« afterpulsing » : les impulsions sont suivies d'un train d'impulsions parasites, dont la taille correspond environ à l'émission d'un électron de la photocathode. Cet effet est dû à une émission retardée de photoélectrons sur la cathode, ainsi qu'aux chocs des ions résiduels sur cette dernière [15] (D. W. Mueller; F. B. Harrison, T. N. K. Godfrey, J. W. Keuffel; P. W. Davison [16]).

2° Distribution statistique des hauteurs d'impulsions. — Elle résulte partiellement des phénomènes précédents, mais surtout du fait que D et G sont des grandeurs statistiques (R. D. Swank [16]). La distribution ne suit pas la loi de Poisson. Pour considérations théoriques, *voir* [17]).

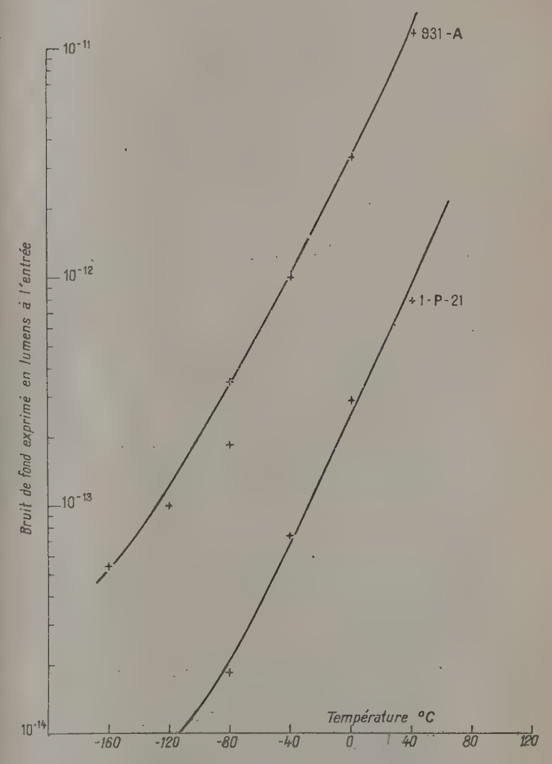


Fig. 4. — Caractéristiques de bruit de deux tubes R. C. A. classiques.

3° Temps de résolution. — Il détermine celui du détecteur tout entier, les scintillateurs et les circuits pouvant être choisis de façon à ne pas constituer de limitation de vitesse. Les causes sont :

a. Le temps de l'émission des photoélectrons ($< 10^{-10}$ s);

b. L'effet des vitesses initiales (85 pour 100 des électrons sont émis dans une bande de 0 à 3 V);

c. Les différences de longueurs parcourues par les électrons. C'est le facteur essentiel; pour un étage de R. C. A., la différence est de l'ordre de 2.10^{-9} s;

d. L'effet de charge spatiale, uniquement dans les derniers étages des multiplicateurs de gain élevé.

Les appareils sans focalisation sont moins rapides que ceux à focalisation. Avec le trans-stilbène, l'impulsion du E. M. I. 5 311, sous 3 500 V, a un temps de montée de $7,2.10^{-9}$ s et un temps de décroissance de $1,8.10^{-8}$ s; le R. C. A. 5 819, sous 1 400 V, donne un temps de montée de 4.10^{-9} s, un temps de décroissance de 7.10^{-9} s [18].

4° Diminution de sensibilité avec le temps (fatigue). — Le courant d'anode, pour une illumination constante, diminue progressivement pendant plusieurs jours. Cette fatigue du tube dépend beaucoup de son histoire; elle serait due aux dynodes [19]. *Voir* la figure 5 [19].

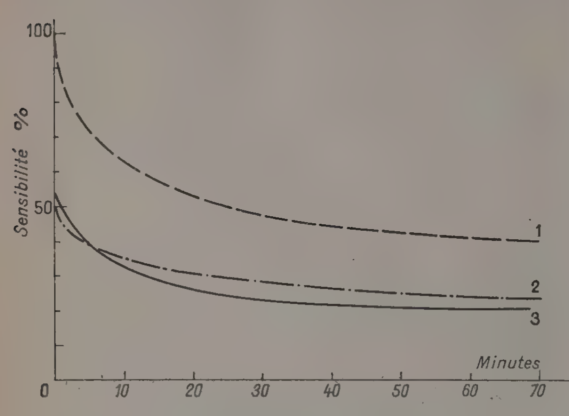


Fig. 5. — Variation avec le temps de la sensibilité d'un photomultiplicateur type R. C. 931 A.

1. tube maintenu longuement au repos avant l'expérience; 2. tube illuminé pendant 1 h; 3. illumination prolongée suivie d'un repos de plusieurs mois.

Montage du multiplicateur. — Dans les conditions normales d'utilisation, le multiplicateur est soumis a une tension de 100 à 150 V par étage pour les tubes à focalisation, de 150 à 200 V par étage pour les tubes sans focalisation. En général, on établit la même différence de potentiel entre toutes les dynodes. Mais on peut augmenter un peu le potentiel de la première dynode pour favoriser la collection des photoélectrons, et celui des dernières dynodes, pour augmenter l'amplification. La distribution des tensions est assurée par un point dont la résistance totale peut varier, suivant les possibilités de débit de la haute tension, de 10^5 à 10^7 Ω. Si la résistance est élevée, il faut introduire des condensateurs de couplage, surtout aux derniers étages; le courant moyen à la sortie n'excède pas quelques microampères, mais le courant instantané peut être beaucoup plus élevé et c'est par la décharge des condensateurs de couplage qu'il peut s'établir.

Marshall, Coltman et Bennett [20] ont montré que les constantes de temps τ du circuit de sortie et de l'amplificateur doivent être à peu près égales à la période de décroissance des scintillations. Si τ est plus grand, on ne tire pas parti du pouvoir de résolution de l'appareil; si τ est plus petit, la scintillation donne plusieurs petites impulsions difficiles à discerner du bruit de fond. De plus, si τ est trop faible, il y a une diminution de la hauteur des impulsions par suite de l'écoulement des charges de l'anode.

Si l'on suppose que l'impulsion sur l'anode (flux des électrons) décroît exponentiellement avec une période θ, on trouve pour diverses valeurs de la constante de temps τ du circuit de sortie les valeurs suivantes pour le taux de réduction de la hauteur des impulsions [21] :

τ...	$\theta/100$	$\theta/10$	θ	2θ	5θ	10θ	100θ
β...	0,00954	0,0774	0,368	0,500	0,669	0,774	0,954

Description des tubes usuels. — Le tableau I résume leurs caractéristiques essentielles.

R. C. A. 931 A. — Ses caractéristiques l'adaptent parfaitement aux scintillations, mais sa cathode interne est incommode [22]. Son fonctionnement est amélioré si l'on maintient l'enveloppe de verre au potentiel de la cathode [22], [23], ou si l'on place sur l'enveloppe une plaque métallique à un potentiel inférieur de 200 V à celui de la cathode [24].

R. C. A. 1 P 21. — Voisin du précédent, caractéristiques améliorées.

R. C. A. 1 P 22. — Sa réponse S—8 le rend sensible à des longueurs d'onde plus grandes.

R. C. A. 1 P 28. — Enveloppe transparente à l'ultraviolet jusqu'à 2000 Å.

R. C. A. 5819. — Parfaitement adapté aux scintillations par sa photocathode terminale. Focalisation sur la première dynode par dioptre électrostatique. Même disposition générale que dans le 931 A [11], [25].

R. C. A. H 5037 *à 10 étages*. — Cathode terminale de 60 cm² à réponse S—9 pour grands cristaux ou liquides, sensibilité de 30 à 50 μA/lm. Dioptre électrostatique focalisant sur la première dynode. Pour une tension de 1000 V, le gain est de 10^6 [26].

R. C. A. 4646 *à 16 étages*. — Cathode S—9 de 3,12 cm², sensibilité de 30 à 50 μA/lm. Pour 2000 V, gain de 10^9 (M. H. Greenblatt, M. W. Green, P. W. Davison, G. A. Morton [16]).

E. M. I. 4588. — Cathode interne de grande surface, bien adaptée aux scintillations.

E. M. I. 5060. — Le courant résiduel est réduit par la faible surface de la cathode terminale. Pour description détaillée, *voir* [12].

E. M. I. 5311. — Identique au précédent, mais cathode de grande surface [12], [18].

E. M. I. 6260. — Tend à remplacer le précédent.

E. M. I. 4140. — Construit pour la télévision, il est mal adapté aux scintillations. Photocathode de 10 à 15 cm² déposée directement sur l'enveloppe de verre [12].

E. M. I. V-X 5045. — Cathode terminale de 5 cm de diamètre. Le gain est de 10^7.

E. M. I. 6262 *à 14 étages*. — Gain de 10^9, sensibilité totale de 20 000 A/lm. Cathode de 5 cm de diamètre (J. D. Mac Gee, [16]).

Mazda 27 M 1. — Excellent tube, dont les caractéristiques sont voisines de celles du R.C.A. 931 A. Sa cathode peut être refroidie. Le 27 M 3 est une réplique du précédent sensible dans l'ultraviolet et pour flux lumineux plus faibles.

Mazda 27 M 2. — Caractéristiques voisines de celles du R. C. A. 1 P 22.

En France, M. Lallemand [27] a mis au point des tubes excellents de gain élevé pour un fond extrêmement réduit (les fluctuations suivent la loi de Poisson). L'isolement des électrodes est remarquable. Malheureusement, ces appareils ne sont pas construits industriellement.

TABLEAU I.

	Tubes	931 A. R. C. A.	1 P 21. R. C. A.	1 P 22. R. C. A.	1 P 28. R. C. A.	5 819. R. C. A.	4 588. E. M. I.	5 060. E. M. I.
Cathode	Position	Interne	Interne	Interne	Interne	Terminale	Interne	Terminale
	Surface (cm²)	1,9	1,9	1,9	1,9	11	20	0,7
	Réponse	S-4	S-4	S-8	S-5	S-9	S-4	S-9
	Sensibilité (µA/lm)	10	40	3	15	40	40	20
Courant	Maximum (mA)	1	0,1	1	2,5	0,75	1	1
	d'obscurité total (A)	$0,25.10^{-6}$	$<0,1.10^{-6}$	$0,25.10^{-6}$	$0,25.10^{-6}$	5.10^{-8}	3.10^{-8}	10^{-8}
	d'obsc. sur la photo-cathode (A)	$0,25.10^{-12}$	$<0,5.10^{-13}$	$1,25.10^{-12}$	$1,25.10^{-12}$	$8,4.10^{-14}$	3.10^{-14}	10^{-15}
	d'obsc. par cm² de photo-cathode (A)	$0,13.10^{-12}$	$<0,26.10^{-13}$	$0,66.10^{-12}$	$0,66.10^{-12}$	$0,75.10^{-14}$	$1,5.10^{-15}$	$1,4.10^{-15}$
Tension	totale (V)	1 250	1 250	1 250	1 250	1 250	1 500	1 940
	collecteur, dern. dynode (V)	250	250	250	250	250	150	180
Gain	Nombre d'étages	9	9	9	9	10	9	11
	Volts par étage	100	100	100	100	90	150	160
	Gain moyen	10^6	2.10^6	2.10^5	2.10^5	6.10^5	10^6	10^7
Dimensions	Longueur (cm)	9,2	9,2	9,2	9,2	14,7	25	21
	Diamètre (cm)	3,3	3,3	3,3	3,3	5,6	5	5

	Tubes	5 311. E. M. I.	4 140. E. M. I.	6 260. E. M. I.	27 M 1. Mazda	27 M 2. Mazda	27 M 3. Mazda	Lallemaud
Cathode	Position	Terminale	Terminale	Terminale	Interne	Interne	Interne	Interne
	Surface (cm²)	5	10 à 15	15	1,92	1,92	1,92	8,4
	Réponse	S-9	S-9	S-9	S-4	S-4	S-5	S-4
	Sensibilité (µA/lm)	20	40	20	10	10	10	60
Courant	Maximum (mA)	1	1	0,1	1	1	1	
	d'obscurité total (A)	10^{-7}	$<10^{-8}$	$<10^{-7}$	$0,25.10^{-6}$	$0,25.10^{-6}$	$0,25.10^{-6}$	$<5.10^{-8}$
	d'obsc. sur la photo-cathode (A)	10^{-14}	$<10^{-13}$	$<10^{-14}$	$0,25.10^{-10}$	10^{-12}	$0,25.10^{-10}$	$<0,7.10^{-15}$
	d'obsc. par cm² de photo-cathode (A)	2.10^{-15}	$<10^{-14}$	$<7.10^{-16}$	$0,25.10^{-10}$	10^{-12}	$0,25.10^{-10}$	$<8.10^{-17}$
Tension	totale (V)	1 940	1 500	1 920	1 100	900	950	2 400
	collecteur, dern. dynode (V)	180	150	160	120	100	150	120
Gain	Nombre d'étages	11	9	11	9	9	9	19
	Volts par étage	160	150	160	100	100	100	120
	Gain moyen	10^7	10^5	10^7	10^6	$2,5.10^5$	10^6	7.10^7
Dimensions	Longueur (cm)	21	~25	11,7	9,4	9,4	9,9	2,5
	Diamètre (cm)	5	5	5	3,34	3,34	3,34	5,5

Compteurs de Geiger-Müller photosensibles associés à des scintillateurs. — Comme on le voit, le photomultiplicateur est un appareil complexe, peu portatif. Il est intéressant de dire quelques mots des compteurs de Geiger photosensibles, dont le fonctionnement est beaucoup plus simple.

Les premiers compteurs photosensibles datent de 1930; Rajewski [28] obtint une sensibilité entre 2 000 et 3 000 Å, avec des cathodes de Cd, Ni, Al, etc. Locher [29] étendit la réponse jusqu'à 7500 Å par des hydrures alcalins et des revêtements de teinture d'aniline sur du zinc.

Krebs [30] détecta les scintillations de SZn par un compteur photosensible, avec une forte perte d'efficacité. En 1948, Scherb [31] obtint des compteurs stables et de sensibilité à l'ultraviolet multipliée par plus de 15 (cathode de Cu) en les soumettant à des décharges prolongées dans l'air liquide. Avec de tels compteurs, Mandeville et Albrecht [32] reprirent les expériences de Glasser et Beasley [33] et détectèrent des γ et β (efficacité de 10 pour 100) en utilisant NaCl activé à l'argent comme scintillateur.

Les compteurs sont à paroi mince, perméable à l'ultraviolet, ajustée dans un cylindre du scintilla-

teur, ou portent le scintillateur en bout (*fig.* 6). La cathode est en toile métallique. On pourra détecter les α en présence de β et γ en divisant les compteurs en deux chambres par un disque épais transparent à l'ultraviolet [34].

Les scintillateurs pour α, β et γ sont CaF_2 artificiel [36], NaCl (Ag) [35], pour α et β, NaBr (Ag) [35], pour α, Al_2O_3 artificielle, entre autres [35].

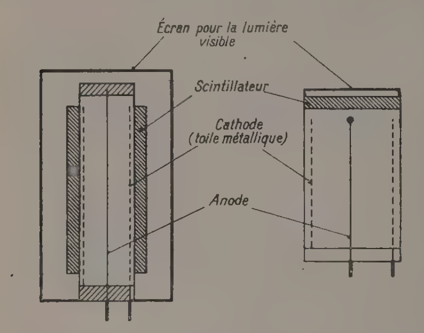


Fig. 6. — Schéma des compteurs G. M. pour scintillations construits par C. E. Mandeville et M. O. Albrecht.

La Nuclear Research Corp. fabrique des compteurs sensibles jusqu'à 7000 Å [37]. Labeyrie [38] a construit un compteur du type Maze [39] avec dépôt interne de ferronickel (seuil = 3 600 Å, réponse maximum = 2 500 Å, avec une impulsion pour 1000 photons).

Ce dispositif présente l'avantage d'un angle solide non limité, d'un encombrement pouvant être réduit (application en radiobiologie pour échantillons de faible volume), d'une grande simplicité pour les circuits liés, d'une plus grande stabilité. Par contre, son temps de résolution est très grand (10^{-4} s) et la réponse dépend de la position de la source par rapport au compteur [40].

Dans des articles ultérieurs, nous traiterons la question des matériaux pour scintillateurs, puis celle de la statistique de comptage.

Manuscrit reçu le 21 mai 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Curran S. C. et Baker W. — Radiation Lab. Report, 7-6-16, 17 nov. 1944, Contrat W-7405-eng-48, Manhattan Project. *Rev. Sc. Instr.*, 1947, **19**, 116.
[2] Blau M. et Dreyfus B. — *Rev. Sc. Instr.*, 1945, **16**, 245.
[3] Broser I. et Kallmann H. — *Z. Naturf.*, 1947, **2** *a*, 439; 1947, **2** *a*, 642.
Kallmann H. — *Natur and Technik*, juillet 1947.
[4] Coltman J. W. et Marshall F. H. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 528; *Nucleonics*, 1947, **1**, 58.
Marshall F. H. — *J. Appl. Phys.*, 1947, **18**, 512.
[5] Zworykin W. K., Morton G. A. et Malter L. — *Proc. I. R. E.*, 1936, **24**, 351-375.
[6] Engstrom R. W. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **34**, 420-431.
[7] Zworykin W. K. et Ramberg E. G. — *Photo electricity and its applications*, Wiley, Chapman et Hall, 1949.
[8] *R. C. A. Hand Book*, Harrison, New-Jersey (U. S. A.).
[9] Morton G. A. — *R. C. A. Review*, 1949, **10**, 525-553.
[10] Schætti W. et Baumgartner W. — *Le Vide*, 1951, p. 1041.
[11] Engstrom R. W., Stoudenheimer R. G. et Glover A. M. — *Nucleonics*, 1952, **10**, 58-62.
[12] Sommer A. et Turk W. E. — *J. Sc. Instr.*, 1950, **27**, 113-117.
[13] Bell R. E. et Petch H. E. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1409-1410.
[14] Post R. F. et Shiren N. S. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 81; *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 644.
[15] Godfrey T. N. K., Harrison F. B. et Keuffel J. W. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1248-1249.
[16] Collectif. — *Nucleonics*, 1952, **10**, 32.
[17] Seitz F. et Mueller D. W. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 605-612.
[18] Allen J. S. et Engelder T. C. — *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 401-402.
[19] Hillert M. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **2**, 164-167.
[20] Marshall F. H., Coltmann J. W. et Bennett A. — *Rev. Sc. Instr.*, nov. 1948.
[21] Maignan P. — Communication privée.
[22] Morton G. A. et Mitchell J. A. — *R. C. A. Review*, 1948, **9**, 632; *Nucleonics*, 1949, **4**, 16-23.
[23] Taylor C. — *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 255-256.
[24] Drigo A. — *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 267-270.
[25] Pringle R. W. — *Nature*, 1950, 4209, 11-14.
[26] Davison P. W. et Morton G. A. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 241.
[27] Lallemand A. — *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 235-239.
[28] Rajewski B. — *Z. Physik*, 1930, **63**, n° 5-6; *Ann. Physik*, 1934, **20**, 13.
[29] Locher G. L. — *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 525-546.
[30] Krebs A. T. — *Ann. Physik*, 1941, **39**, 330.
[31] Scherb M. V. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 86.
[32] Mandeville C. E. et Albrecht H. O. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 117; *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 300.
[33] Glasser O. et Beasley I. E. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 570; *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 789.
[34] Mandeville C. E. et Scherb M. V. — *Nucleonics*, 1950, **7**, 34-38.
[35] Mandeville C. E. et Albrecht H. O. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 299-300.
[36] Albrecht H. O. et Mandeville C. E. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 163.
[37] Anonyme. — *Nucleonics*, 1951, **8**, 52.
[38] Labeyrie J. — *J. Physique Rad.*, 1951, **4**, 569-570.
[39] Maze R. — *J. Physique Rad.*, 1946, **6**, 164-166.
[40] Daggs W. M., Parr W. H. et Krebs A. T. — *Nucleonics*, 1952, **10**, 54-55.

LA DÉTECTION DES PARTICULES PAR SCINTILLATIONS
II. SCINTILLATEURS

Par JEAN-FRANÇOIS DETŒUF, DANIEL BLANC,
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France
et PAUL MAIGNAN,
Laboratoire des Rayons X.

Sommaire. — On passe en revue les propriétés des principaux scintillateurs actuellement utilisés. On étudie ensuite l'application des compteurs à scintillations à la détection des divers rayonnements en insistant sur les propriétés spectrométriques.

1. Généralités. — Les substances radioluminescentes ou scintillateurs émettent de la lumière sous l'impact des particules α, β, γ, ... Les particules ionisantes (α, protons, β, ions, mésons chargés) perdent leur énergie en excitant tout le long de leurs trajectoires les molécules du scintillateur. Une fraction de cette énergie est réémise sous forme de lumière par un processus de fluorescence et de phosphorescence.

Pour être utilisée comme scintillateur, la substance radioluminescente doit répondre à certaines exigences :

1° Elle doit transformer avec un bon rendement l'énergie de la particule en énergie lumineuse utile. Pour détecter les particules peu pénétrantes (α, protons, ions), on peut utiliser une faible épaisseur de scintillateur, mais la détection des rayons β, γ et des neutrons exige une épaisseur notable (quelques millimètres à quelques centimètres), de façon à absorber une grande partie de l'énergie de la particule. Le scintillateur doit alors être transparent à sa propre radiation de fluorescence. Pour détecter les γ, qui cèdent leur énergie au scintillateur par l'intermédiaire d'électrons Compton, photoélectriques ou de matérialisation, on a intérêt à utiliser des corps de numéro atomique élevé. Le spectre d'émission doit correspondre à la réponse du photomultiplicateur.

2° La durée de l'émission lumineuse doit être aussi faible que possible, afin d'améliorer le temps de résolution.

3° Le scintillateur doit être facile à préparer et ne pas s'altérer au cours du temps.

Les premiers scintillateurs utilisés furent des poudres ou agglomérats polycristallins, puis, pour améliorer la transparence, des monocristaux organiques ou inorganiques, des solutions et des matières plastiques.

La comparaison quantitative de l'efficacité des divers scintillateurs est difficile. Elle dépend de la méthode de préparation de la substance, de sa pureté, du photomultiplicateur et même, éventuellement, de la bande passante de l'amplificateur associé : les différents auteurs sont souvent en désaccord sur les mérites respectifs des divers scintillateurs.

On trouvera des tableaux comparatifs généraux dans les articles de Kallmann [1], Hofstadter [2], Jordan et Bell [3]. Pour les substances inorganiques, *voir* Moon [4]; pour les cristaux organiques, Irvine [5], Harding et al [6], Gittings et al. [7]; pour les solutions, Kallmann et Furst [8], [9], [10]; pour les matières plastiques, Pichat et Kœchlin [11].

2. Propriétés des scintillateurs. — *Cristaux inorganiques.* — Leur préparation en gros monocristaux est, en général, délicate [12], [13], [14]. L'introduction de corps de numéro atomique élevé leur donne une bonne efficacité aux γ. Leur constante de temps d'émission lumineuse est, en général, beaucoup plus longue que celle des cristaux organiques.

ZnS activé au cuivre ou à l'argent fut l'un des premiers scintillateurs utilisés [1], [15], [16]. Il est opaque et ne peut être utilisé qu'en couches minces (< 0,1 mm). Son usage se limite à la détection des α et des protons pour lesquels son efficacité est de 100 pour 100. Sa constante de temps est longue ($> 10^{-5}$ s) [3].

CdS, également peu transparent, utilisé en petits monocristaux, donne une relation linéaire entre l'énergie de la particule α et l'intensité de la scintillation [17].

NaI *activé au thallium,* préconisé par Hofstadter [18], [19] est l'un des corps les plus utilisés. Il est transparent et s'obtient en gros monocristaux. Il contient de l'iode (numéro atomique 53) et constitue ainsi un bon détecteur de rayons γ. Pour les rayons β, la hauteur d'impulsion est une fonction linéaire de l'énergie [20], [21], [22]. D'où son utilisation pour la spectrographie γ [23], [24], [25]. Sa réponse aux α n'est pas linéaire [22], [26], elle l'est sensiblement pour les protons [22], [27], [28].

Sa constante de temps est relativement longue ($2,5.10^{-7}$ s) [19], elle décroît légèrement quand la température s'élève [12]. Il présente une phosphorescence faible, mais de longue durée qui fait que l'efficacité dépend de la bande passante de l'amplificateur utilisé [29].

Il est hygroscopique et doit être utilisé à l'abri de l'air dans une enveloppe scellée ou dans l'huile [30].

KI (Tl) n'est pas hygroscopique, mais il est radioactif [18], ce qui limite son emploi. Sa réponse en fonction de l'énergie a été étudiée pour les α et les protons [28].

LiF [31], LiI *activés au thallium* [32] ou *à l'étain* [33], [34] sont efficaces pour détecter les neutrons lents ou thermiques.

CaI_2 (Tl) donne des résultats équivalents à ceux de NaI (Tl) [35].

$CaWO^4$ et $CdWo^4$ peuvent facilement être obtenus en petits cristaux [14]; ils ont pour les β une efficacité équivalente à celle de l'anthracène [36], [37]; pour les α, leur réponse est linéaire.

CaF_2. *Voir* [39].

Cristaux organiques. — Ils sont transparents, leur rendement est, en général, assez élevé pour les rayons β, mais, en général, faible pour les rayons α. Leur constante de temps est plus faible que pour les cristaux inorganiques.

Le *naphtalène*, facile à obtenir en gros cristaux, est l'un des premiers corps organiques étudiés [1], [40], [41]. Il a souvent été utilisé comme corps de référence [4], [5] dans la comparaison des cristaux. L'incorporation de stilbène améliore son efficacité [42]. Constante de temps de l'ordre de $5{,}8.10^{-8}$ s [43], [44].

L'*anthracène* est assez difficile à préparer en gros cristaux [4], [5], [45], [46]. Il a une efficacité environ quatre fois supérieure à celle du naphtalène pour les β. Réponse linéaire aux β, sauf aux basses énergies [21], [22], [46], [47]. Pour les α et les protons, sa réponse n'est pas linéaire [22], [27], [28], [46].

Sa constante de temps est de l'ordre de 3.10^{-8} s [44], [48] et décroît avec la température [49], [50].

Le *tolane* (diphénylacétylène), plus facile à préparer que l'anthracène [51], a une efficacité voisine de celle de l'anthracène [52], [53]. Constante de l'ordre de $0{,}4.10^{-8}$ s [53], [54].

Le *stilbène* se prépare en monocristaux [5], [51], il peut être utilisé sous forme polycristalline [55]. Certains auteurs le considèrent comme plus efficace que l'anthracène [56], mais cela semble inexact [57]. Sa constante de temps, de l'ordre de 6.10^{-9} s [44], [58], est l'une des plus courtes, elle décroît avec la température [58]. Sa réponse est linéaire pour les β [21], [22].

De nombreux autres cristaux organiques ont été étudiés dont, parmi les plus efficaces, le quaterphényl [26], le chrysène [59], le therphényl [60], le dibensyl [60].

Liquides. — En 1949, Ageno, Chizzotto et Querzoli [61], [62] utilisèrent des solutions de naphtalène dans le toluène; Kallmann [9], [10], [63], [64] et d'autres auteurs [65], [66] étudièrent de nombreuses solutions. Le rendement des solutions à faible concentration ne peut s'expliquer que par le transfert d'énergie des molécules excitées du soluté sur les molécules du solvant. La théorie [10], [41], [64], [67] rend compte de l'optimum de concentration (de l'ordre de 1 pour 100). Pour que le transfert soit possible, il faut que les bandes de fluorescence du solvant soient de plus courtes longueurs d'ondes que celles du soluté. D'après Kallmann, les meilleurs solvants sont le phénylcyclohexane, le diphényloxyde (phényléther), le xylène, le toluène, le benzène; les meilleurs solutés sont l'acide anthranilique, le diphénylhexatriène, l'α-naphtylamine, le phényl-α-naphtylamine, le terphényl. Pour chaque solution, il y a, en général, un optimum de concentration [62], [63].

Les meilleures solutions ont une efficacité analogue à celle des cristaux d'anthracène. Les constantes de temps sont, en général, inférieures à 10^{-7} s et souvent très courtes ($0{,}2.10^{-8}$ s) pour le terphényl dans le toluène.

Matières plastiques. — On utilise des solutions dans le polystyrolène ou le plexiglas (métacrylate de méthyle) [56], [68], [69], [70], [71]. Le polystyrolène, qui a des bandes de fluorescence plus élevées que le plexiglas, donne de meilleurs résultats. On peut utiliser comme soluté le terphényl [68], l'anthracène [70], le stilbène [56]. La solution proposée par Pichat et Kœchlin [41] a le meilleur rendement : tétraphénylbutadiène dans le polystyrolène, d'efficacité équivalente à celle d'une solution de terphényl dans le xylène. La constante de temps du terphényl dans le polystyrène est inférieure à 5.10^{-8} s [56].

3. **Détection des divers rayonnements.** — *Rayons α et particules lourdes chargées.* — ZnS permet de détecter les α et les protons (d'énergie > 80 keV) [86] avec une efficacité voisine de l'unité. La réponse d'un monocristal de CdS est linéaire pour les α [17]. La réponse de NaI (Tl) pour les α n'est pas linéaire [26], mais elle l'est sensiblement pour les protons [22], [27], [28]. Avec ZnS associé à un multiplicateur à cathode en bout, il faut une dizaine de kiloélectronvolts pour produire un photoélectron sur la cathode.

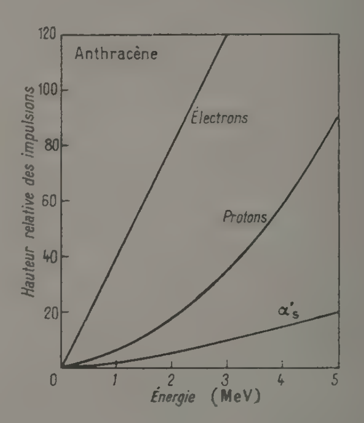


Fig. 1. — Réponse relative de l'anthracène à différentes particules ionisantes (valeurs appropriées), d'après Birks.

Les cristaux organiques ont un mauvais rendement. Le tolane est le plus satisfaisant [52]; l'anthracène n'est linéaire ni pour les α [22], [46], ni pour les protons [22], [27], [28], [46], [71].

D'après Birks [46], en dehors des molécules excitées par la particule α, un certain nombre de molécules sont altérées et présentent une probabilité de désexci-

Tableau I. — *Propriétés générales des scintillateurs* (1).

Corps.	Spectre d'émission. (Å).	Spectre d'absorption. (Å).	Rendement (4) relatif (non corrigé) pour les β.	Constante de temps (5) $\times 10^{-9}$ s.	Réponse aux particules monoénergétiques. α.	β.	Protons.	Rendement lumineux par MeV pour différentes particules.	Poids spécifique (g/cm³).	Point de fusion (°C).	
Anthracène...	4 480 [60] (2)	Début à ~ 4 050	1,0	3,0±0,5 (300°K); 1,2±0,2 (77°K)	Non linéaire	Linéaire entre 125-1900 keV	Non linéaire	$\frac{\beta}{p} \sim 2,0$; $\frac{\beta}{\alpha} \sim 8,0$	1,25	217	A
Stilbène......	4 200 [360] faible; 4 080 [100] forte	Incolore	0,6	Entre 0,6 et 1,2	-	Linéaire		Variable	1,16	124	B
Dibenzyl......	3 520; 3 710; 3 950 (faible)	»	0,6	~ 1,6		-		-	1,00	52,5	B
Terphényl....	3 900; 4 050; 4 300	» (3)	0,65	~ 1,2				$\frac{\beta}{\alpha} \sim 8,0$	1,23	213	B
Naphtalène....	3 450 [250]	»	0,25	~ 6,0	—	—	—	Variable	1,15	80	C
NaI (Tl).....	4 100 [800]	Incolore; 2930, 2 340	~ 2,0	25	A peu près linéaire	Linéaire	Linéaire	$\frac{\beta}{p} = 1,0$; $\frac{\beta}{\alpha} \sim 1,0$	3,67	651	D
KI (Tl).......	4 100 [800]	Incolore; 2 870; 2 360	~ 0,5	> 100	»	»	»	$\frac{\beta}{p} \sim 1,0$; $\frac{\beta}{\alpha} \sim 1,0$	3,13	582	E
CaI (Tl)......	Blanc	Incolore	~ 1,5	> 100	—	-	—	—	4,50	621	F
LiI (Tl)......	Bleu, vert	» (3)	~ 1,0	> 100	—	-	—	—	4,06	446	G
$CdWO_4$......	5 200 vert	Jaune, début à 4 500	~ 2,0	Longue	—	-	—	—	7,90	1325	H
$CaWO_4$......	4 300 bleu	Incolore	~ 1,0	»	—	—	—	—	6,06	1535	H
ZnS (Ag).....	Bleu	—	~ 2,0	> 1000 Décroissance non exponentielle	A peu près linéaire	—	—	$\frac{\beta}{\alpha} = 1,0$	4,10	1850	I
(*)...........	3 600 [700]	Incolore	~ 0,4	< 10	—	—	—	—	0,96	—	
(**)..........	—	»	~ 0,3	—	—	—	—	—	1,05	—	

(*) Solution de terphényl dans xylène à 1 pour 100. — (**) Tétraphénylbutadiène 2 pour 100 dans polystyrolène.

Observations. — A. Bons cristaux assez difficiles à préparer. — B. Bons cristaux faciles à obtenir. — C. Bons cristaux faciles à obtenir, se sublimant. — D. Très bons cristaux faciles à obtenir, hygroscopiques. — E. Très bons cristaux faciles à obtenir, légèrement radioactifs. — F. Très bons cristaux faciles à obtenir. — G. Très hygroscopique. — H. Bons petits cristaux faciles à obtenir. — I. Utilisable seulement en poudre cristalline.

(1) La plupart des données sont dues à Hofstadter [ ]. — (2) Les nombres entre crochets donnent la largeur de bande à mi-hauteur. — (3) L'échantillon étudié était légèrement jaune. — (4) C'est le rendement lumineux total, le rendement de l'anthracène étant pris pour unité. Les valeurs ne sont pas corrigées pour la réponse spectrale du photomultiplicateur. — (5) τ est la constante de temps telle qu'elle apparaît dans la formule $e^{-\frac{t}{\tau}}$. — (6) Valeur correspondant à des énergies de 5 MeV environ.

tation sans émission plus grande que les molécules intactes.

Si l'on désigne par S l'intensité relative de la scintillation, par x l'abscisse de la particule sur sa trajectoire, la fluorescence spécifique est

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}x} = \frac{A \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}}{1 + kB \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}},$$

E, énergie perdue par la particule; A et kB, constantes dépendant de la substance et des unités utilisées. Cette relation est bien vérifiée par l'expérience (*fig.* 1). Un bombardement prolongé par les α peut endommager le cristal [72].

Rayons β. — Pour de nombreux cristaux, la hauteur d'impulsion est proportionnelle à l'énergie des électrons dans un intervalle très large. Pour l'anthracène [21], [46], [73], [74], la réponse n'est plus linéaire au-dessous de 125 keV, d'après Hopkins [73]; au-dessous de 6 keV, d'après Jentschke et al. [21], mais cette mesure a été faite avec un faisceau d'électrons pulsés. Dans l'anthracène associé à un photomultiplicateur R. C. A. 5819, il faut environ 3,3 keV pour produire un photoélectron sur la cathode [47]. Le stilbène est linéaire [21]. INa (Tl) est linéaire de 20 keV à 2,5 MeV [20], [21]. Pour les électrons de très grandes énergies, on peut utiliser l'effet Tcherenkov dans le plexiglas ou la lucite [75].

Rayons γ. — Dans le cas de rayons γ, on détecte les électrons rapides engendrés dans le cristal. Si l'on admet que la plupart de ces électrons sont détectés, l'efficacité doit être égale à $1 - e^{-\frac{l}{\bar{l}}}$, l désignant l'épaisseur de scintillateur traversée et $\bar{l}$ le libre parcours moyen du γ. Avec un cristal organique, $\bar{l}$ est de l'ordre de 20 cm pour des énergies de 1 MeV; en faisant $l = 5$ cm, on trouve une efficacité de 22 pour 100 conforme à l'expérience. Cette efficacité croît si l'on diminue $\bar{l}$ (scintillateur de poids atomique élevé ou γ de faible énergie). Avec un cristal de NaI (Tl), on détecte les rayons X de 5 à 80 keV avec une efficacité voisine de l'unité [32], [76].

Hofstadter et Mc Intyre [23], [24] ont développé la spectrométrie γ à l'aide des compteurs à scintillations.

Pour des γ monoénergétiques, la courbe des hauteurs d'impulsion présente deux pics étroits (pic photoélectrique et pic de paires) séparés par un pic large (Compton). L'amplitude relative des pics dépend de la nature du scintillateur [on utilise en général INa (Tl)] et de l'énergie des γ. La précision du pointé est de l'ordre de 1 pour 100 sur des raies de 1 MeV. On supprime les pics photoélectriques et le pic de paires et l'on améliore la précision du pointé du pic Compton, en fixant la direction du γ diffusé que l'on reçoit sur un second compteur monté en coïncidence [50] (*fig.* 2). L'énergie de l'électron Compton est sensiblement constante si l'angle de diffusion est supérieur à 135°. Pour des γ d'énergie supérieure à 2 MeV, on peut, au contraire, ne conserver que le pic des paires en détectant, dans deux compteurs montés en coïncidence avec le compteur principal (*fig.* 3), les 2γ de dématérialisation du positon qui sont émis dans des directions opposées [77]. Ces deux méthodes permettent d'étudier des spectres complexes.

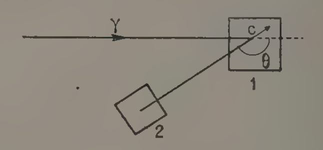


Fig. 2. — Spectrométrie γ avec deux compteurs pour la détermination des raies Compton.

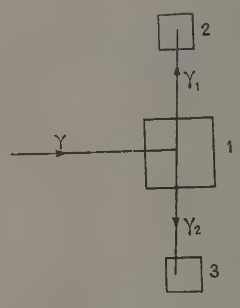


Fig. 3. — Spectrométrie γ avec trois compteurs pour la détermination des raies de paires.

Neutrons. — Leur détection n'est pas encore résolue parfaitement : dans la plupart des cas, les impulsions γ gênent beaucoup.

Neutrons lents, épithermiques, thermiques. — *a.* Réaction avec Li^6 : Pour LiF [53], l'efficacité est de 9,5 pour 100, mais il est nécessaire de refroidir la photocathode et le cristal. LiI à 1 pour 100 de Tl donne de meilleurs résultats [32]. Depuis peu, on utilise LiI activé à l'étain. 0,05 pour 100 de $SnCl_2$, $2H_2O$ donne une résolution de 13,7 à 16,5 pour 100 pour une épaisseur de 0,94 cm [34]. *Voir* la figure 4. Les γ ne gênent pas. 0,1 mole pour 100 de SnI_2 donne une résolution de 15,1 pour 100 pour 0,5 cm [33].

b. Réaction avec ^{10}B : Hofstadter [78] utilisa directement B, mais obtint des résultats médiocres. Le méthylborate enrichi en ^{10}B en solution dans un scintillateur liquide (terphénylxylène) donnerait de meilleurs résultats [79].

Neutrons rapides. — Détection des protons de recul produits dans des corps organiques.

Anthracène [48] : Efficacité de 10 pour 100 pour une épaisseur de 1 cm. Il est facile de faire des comptages absolus [80], mais la discrimination des impulsions γ est très difficile.

Solutions : surtout le terphényl dans le xylène (0,5 pour 100) [81], efficacité de 5 à 10 pour 100 pour 2,5 cm avec des neutrons de 14 MeV. Une solu-

tion de terphényl dans le toluène à 0,25 mg/100 cm³ convient aussi [82]. Les impulsions γ sont très gênantes.

L'union d'un produit hydrogéné dans lequel se font les reculs à un scintillateur général permet d'éliminer les γ [83]. On utilise IK (Tl) en poudre, l'épaisseur de chaque cristal (10 μ) étant égal au parcours de protons de 2 MeV; les interstices de la poudre sont remplis d'α-bromonaphtalène, ayant le même indice de réfraction pour les longueurs d'onde de fluorescence du cristal. Les neutrons donnent, à flux égaux, dix fois plus de coups que les γ pour une efficacité de 5 pour 100 (2 cm).

Neutrons très rapides. — On a utilisé la réaction $C_{12}(n, 2n)C_{11}$ dans un cristal d'anthracène [84]. Seuil de 20,4 MeV; C_{11} (vie moyenne de 20,35 m) émet un positon d'énergie maximum de 0,97 MeV. Sensibilité de 15 neutrons/cm²/s pour une irradiation de 30 m, suivie d'un comptage de 30 m. Les γ ne gênent pas.

Wouters [85] a signalé que les neutrons très rapides peuvent se détecter sans scintillateur : un noyau de recul venant de la cathode du multiplicateur produit un échauffement local suffisant pour permettre l'évaporation de plusieurs centaines d'électrons en quelques millisecondes (efficacité de 0,01 pour 100 pour neutrons de 300 MeV).

Manuscrit reçu le 21 mai 1952.

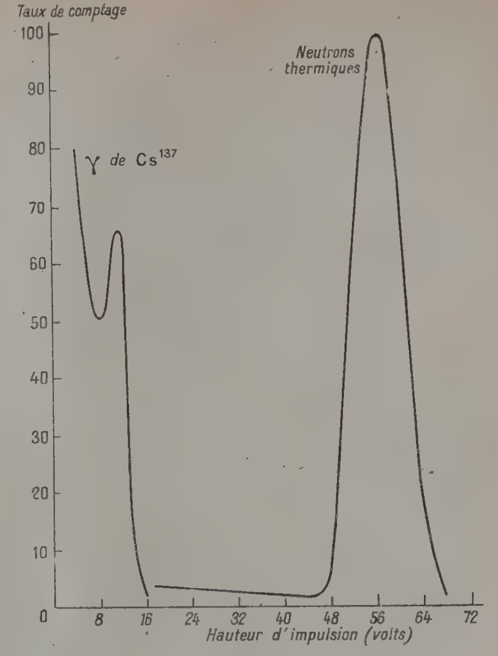


Fig. 4. — Réponse d'un cristal LiI (Sn) 2,5 × 1,87 + 0,94 cm.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] KALLMANN H. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 623.
[2] ANONYME. — *Nucleonics*, 1950, **6**, n° 5, 70.
[3] JORDAN W. H. et BELL P. R. — *Nucleonics*, 1949, **5**, n° 4, 30.
[4] MOON R. J. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1210.
[5] IRVINE J. W. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1949, **24**, 9.
[6] HARDING G. N., FLOWERS B. H. et EPSTEIN S. S. — *Nature*, 1949, **163**, 990.
[7] GITTINGS H. T. et al. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 205.
[8] KALLMANN H. et FURST M. — *Nucleonics*, 1951, **7**, n° 7, 69.
[9] KALLMANN H. et FURST M. — *Nucleonics*, 1951, **8**, n° 3, 32.
[10] FURST M. et KALLMANN H. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 816.
[11] PICHAT L. et KŒCHLIN Y. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 225.
[12] ELMORE W. C. et HOFSTADTER R. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 201.
[13] TUTTLE U. F. et EGLI P. H. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 571.
[14] ZERFOSS S., JOHNSON E. et IMBER O. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 320.
[15] KAHAN, DEBIESSE, CHAMPEIX et BIZOT. — *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 25.
[16] ROBINSON L. B. et ARNOLD J. R. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 549.
[17] BROSER I. et KALLMANN H. — *Nature*, 1949, **163**, 20.
[18] HOFSTADTER R. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 100.
[19] TAYLOR C. — *J. Physique Rad.*, 1949, **7**, 255.
[20] BANNERMAN R. C., LEWIS G. M. et CURRAN S. C. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 1097-1112.
[21] JENTSCHKE et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 170-171.
[22] TAYLOR et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1034.
[23] MC INTYRE J. A. et HOFSTADTER R. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 617.
[24] MC INTYRE J. A. et HOFSTADTER R. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 631.
[25] BIRKS J. B. — *J. Brit. I. R. E.*, 1951, **11**, 209-223.
[26] LOVBERG R. H. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 852.
[27] TAYLOR et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 169.
[28] FRANZEN W., PEELE R. W. et SHERR R. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 742.
[29] BELCHER E. H. — *Nature*, 1950, p. 742.
[30] REIFFEL L., STONE C. A. et REST F. G. — *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **22**, 1026.
[31] FARMER E. C., MOORE H. B. et GOODMAN C. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 454.
[32] WEST H. I., MEYERHOF W. E. et HOFSTADTER R. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 141.
[33] SCHENCK J. et HEATH R. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 923.
[34] BERNSTEIN W. et SCHARDT A. W. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 919-920.
[35] VAN SCIVER et HOFSTADTER R. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1062.
[36] MOON R. J. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1210.
[37] GILLETTE R. H. — *Rev. Sc. Instr.*, 1950, **21**, 294.
[38] COLLECTIF. — *Nucleonics*, 1952, **10**, n° 3, 32.
[39] MC INTYRE J. A. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1439.
[40] DEUTSCH M. — *M. I. T. Techn. Rep.*, n° 3, 1947.
[41] DEUTSCH M. — *Nucleonics*, 1948, **2**, 58.
[42] GARLICK G. F. et FATEHALLY R. A. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1446.
[43] COLLINS. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1543.
[44] LUNDBY A. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 477.
[45] BELL P. R. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1405.
[46] BIRKS J. B. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64** A, 874.

[47] Hopkins J. I. — *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 29.
[48] Wouters L. F. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 489.
[49] Liebson S. H. et Elliott J. O. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 65.
[50] Hofstadter R. et Mc Intyre J. A. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 619.
[51] Piatier et Accary. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 886.
[52] Koski W. S. et Thomas C. C. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 308.
[53] Ravilians C. F., Elliott J. O. et Liebson S. H. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 851.
[54] Liebson S. H., Bishop M. E. et Elliott J. O. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 907.
[55] Farmer E. C. et Berstein I. A. — *Nucleonics*, 1952, **10**, n° 2, 54.
[56] Marwin G., Schorr M. G. et Torney F. C. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 474.
[57] Harding G. N., Flowers B. H. et Epstein J. S. — *Nature*, 1949, **163**, 990.
[58] Post R. F. et Schiren N. S. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 81; *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 644.
[59] Schillinger E. J., Wariman B. et Miller W. C. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 900.
[60] Hofstadter R., Liebson S. H. et Elliott J. O. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 81.
[61] Ageno M., Chizzotto M. et Querzoli R. — *Acta Acad. Naz. Linzei*, 1940, **6**, 626.
[62] Ageno M., Chizzotto M. et Querzoli R. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 720.
[63] Kallmann H. et Furst M. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 857.
[64] Kallmann H. et Furst M. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 853.
[65] Reynolds G. T., Harrison F. B. et Salvini G. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 488.
[66] Belcher E. H. — *Nature*, 1951, **167**, 314.
[67] Johnson P. O. et Williams F. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 146.
[68] Schorr M. G. et Farmer E. C. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 891.
[69] Koski W. S. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 230-231.
[70] Horwood J. L. et Eicholz C. G. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1950, **26**, 5-13.
[71] Frey et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 372.
[72] Birks J. B. et Black F. A. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 377 A, 511.
[73] Hopkins J. I. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 643.
[74] Huber, Humbell, Schneider et Zwenti. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 855.
[75] Marshall J. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 275.
[76] Neissel J. P. et Moore D. C. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 643.
[77] Bair J. K. et Maienshein F. C. — *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 343-344.
[78] Hofstadter R. — *Brookhaven National Laboratory Report*, 1-7, nov. 1948.
[79] Muelhause C. O. et Thomas G. E. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 926.
[80] Cross W. G. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 873.
[81] Falk C. E., Poss H. L. et Yuan L. C. L. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 176-177; *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 242.
[82] James D. B. et Treacy P. B. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64 A**, 847.
[83] Harding G. N. — *Nature*, 1951, **167**, 437.
[84] Sharpe J. et Stafford G. H. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64 A**, 211.
[85] Conference on scintillation counters, Oak-Ridge, 3-4 juin 1949.
[86] Tollestrup A. V. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1561.

PROPRIÉTÉS ÉLECTROMAGNÉTIQUES DES PLASMAS

Par M. MICHEL BAYET.
Laboratoire de Physique de l'E. N. S.

Sommaire. — Après l'examen des hypothèses nécessaires à l'établissement des théories des plasmas telles qu'elles se présentent actuellement, l'on étudie les conditions de propagation d'ondes électromagnétiques longitudinales et transversales, en se bornant aux cas où il n'existe pas de champ magnétique, mais en tenant compte de la réorientation aléatoire des vitesses des électrons, due aux différents chocs qu'ils subissent. Dans ce but, et en supposant une fréquence de collision constante, on établit la « formule de mobilité » liant le champ électrique à la vitesse moyenne qu'il communique aux électrons, puis les « formules de dispersion » reliant la longueur d'onde et la fréquence de la perturbation qui se propage.

I. — Hypothèses fondamentales.

1. Nous appellerons « plasma » un gaz ionisé en équilibre, c'est-à-dire un milieu composé de molécules, d'ions positifs et d'électrons, globalement neutre et individuellement conservatif, ce qui implique qu'il n'y a ni ionisation, ni désionisation (par diffusion vers les parois ou recombinaison dans sa masse), donc en particulier que la densité électronique est faible (inférieure à 10^{12}) et que les dimensions d du milieu sont grandes vis-à-vis du l. p. m. (libre parcours moyen) l des électrons. Nous supposerons, en outre, que ces derniers restent libres, c'est-à-dire que le gaz ne renferme pas de molécules susceptibles de former des ions négatifs (O_2, CO, etc.), à moins que l'ionisation ne soit complète.

Cette théorie s'applique d'ailleurs en grande partie à un « gaz » d'électrons, dont l'équilibre est assuré, non plus par un nombre égal d'ions positifs, mais par un mouvement d'ensemble imposé; on doit alors avoir $l \ll d$.

2. Nous supposerons que les chocs entre électrons, de masse m, et les atomes, de masse M, sont purement élastiques, ce qui exige que l'énergie thermique et les champs existants soient faibles, et l'on néglige la perte d'énergie qui en résulte, par suite de la petitesse du rapport $\frac{m}{M}$, de sorte qu'il n'y a pas de transfert d'énergie des électrons aux atomes; le seul effet des chocs est une réorientation aléatoire des vitesses électroniques. Par suite, l'énergie électrique nécessaire à l'entretien d'un plasma est nulle (une décharge nécessite un champ extérieur : 1 ou 2 V/cm dans la colonne positive, ce qui impose d'ailleurs au milieu une certaine anisotropie).

3. Nous supposerons que les ions positifs (et à plus forte raison, d'ailleurs, les atomes), restent immobiles, à cause de leur masse, et que leur seul rôle est d'assurer l'équilibre électrique. Dans une décharge, l'ionisation est généralement si faible (inférieure à 1 pour 100) que l'on peut négliger leur rôle vis-à-vis de celui des atomes dans les collisions électroniques. Dans un milieu complètement ionisé (ionosphère), il n'en est plus ainsi et ils assurent, à eux seuls, la réorientation des vitesses des électrons. Mais nous n'entrerons pas dans le détail du mécanisme de ces chocs, qui donnent lieu à l'émission d'un rayonnement électromagnétique de freinage (« Bremsstrahlung ») étudié par de nombreux auteurs, depuis Kramers [1] jusqu'à Denisse [2] et Kwal [3].

4. De plus, lorsqu'il existe, par suite d'une perturbation dans la densité électronique, un champ électrique local variable, nous supposerons que chaque électron est placé dans le champ moyen créé par les autres, hypothèse analogue à celle du « champ self consistent » utilisée par Hartree en Mécanique quantique. Ceci revient à négliger l'interaction individuelle des électrons, problème très difficile et non encore résolu :

a. Pour des forces de Coulomb, la section de choc croît indéfiniment lorsque les dimensions du gaz d'électrons croissent indéfiniment (1) (dans un plasma, la situation est meilleure du fait que les ions positifs font écran); il en résulte que les chocs à faible distance sont négligeables, le rôle essentiel étant joué par l'interaction éloignée, impliquant de faibles modifications de la vitesse. Mais, de plus, les calculs théoriques de Thomas [4], Landau [5], Chapman et Cowling [6], montrent que l'interaction totale est très faible : il faudrait, d'après Cahn [7], une densité électronique considérable ($n > 10^{12}$), pour que l'interaction soit assez importante pour établir, dans un gaz ionisé où $l = 100\,\mu$ (ce qui correspond à une pression de quelques millimètres Hg), une distribution maxwellienne des vitesses électroniques cor-

(1) On sait que la section efficace de choc q est liée au l. p. m. l par la relation $nql = 1$, n désignant la densité des particules avec lesquelles l'électron considéré est susceptible d'entrer en collision (ici, c'est la densité électronique), et le terme « collision » englobant toutes les modifications de vitesse subies par un électron du fait de la présence des autres électrons. Cette modification est d'autant plus faible que les particules considérées sont éloignées, mais le nombre de celles-ci croît indéfiniment quand le volume s'accroît indéfiniment et, pour une loi de force inversement proportionnelle au carré de la distance, le calcul montre que la fréquence de chocs, ainsi que q, qui lui est proportionnelle, croissent sensiblement comme le logarithme de d. (En théorie cinétique classique, où l'on suppose que les particules n'exercent entre elles aucune force tant qu'elles ne sont pas au contact, auquel cas il y a répulsion infinie, il n'en est évidemment pas ainsi, et les sections de choc sont indépendantes du volume du gaz.)

respondant à la « température » de 300° K, le champ étant de 1 V/cm.

b. Mais l'expérience dément ces prévisions : dans un tube à décharge, la distribution maxwellienne des vitesses s'établit pour des densités électroniques beaucoup plus faibles, en des temps beaucoup plus brefs et à des distances des parois beaucoup plus courtes que ne le veulent les théories précédentes, dans des conditions telles qu'aucun autre mécanisme ne peut être invoqué; l'interaction observée est, au moins, 1000 fois plus forte que celle que l'on prévoit : c'est le « Paradoxe de Langmuir » [8]. Certains auteurs, comme Hoyaux [9], en viennent même à admettre que les électrons échangent continuellement de l'énergie, du moins tant que la répartition de leurs vitesses n'est pas maxwellienne.

c. Gabor [10] vient de reprendre le problème : des expériences directes entreprises sous sa direction par M. Ash [11] montrent que l'interaction n'est pas beaucoup plus grande que celle qui est prévue par la « loi de Thomas » et, en tout cas, insuffisante pour expliquer la distribution maxwellienne des vitesses, qui ne serait, selon Gabor, qu'une apparence macroscopique et non une réalité à l'échelle corpusculaire.

5. On supposera enfin que tant que la vitesse v des électrons est négligeable devant celle de la lumière ($v \ll c$), ce qui est généralement le cas, du moins dans les gaz, l'on peut négliger la composante magnétique de l'interaction électronique et que l'on peut établir une distinction entre ondes longitudinales et ondes transversales. Nous supposerons, en outre, qu'il n'existe pas de champ magnétique extérieur. Gabor [10] a d'ailleurs montré que les résultats établis ci-dessous sont valables, dans certaines conditions, pour un faisceau d'électrons relativistes.

6. Dans la suite, on tiendra systématiquement compte des chocs subis par les électrons, non seulement parce que l'on obtient ainsi des résultats plus généraux sans compliquer énormément les calculs, mais aussi parce qu'ils fournissent un moyen de tenir compte de la répartition désordonnée des vitesses électroniques, quelque inexplicable qu'elle paraisse. Ils seront caractérisés par leur fréquence $f = \frac{v}{l}$, qui jouera en somme le rôle d'un paramètre ajustable pour tenir compte de la réorientation des quantités de mouvement et sur la définition duquel nous reviendrons plus loin.

II. — Coefficient de mobilité.

Tant que le mouvement des électrons (de charge électrique $-e$) est purement désordonné, la moyenne des composantes de leurs vitesses dans une direction quelconque est nulle à tout instant, tandis que la moyenne des carrés de ces mêmes composantes vaut $\frac{\overline{v^2}}{3}$, $\overline{v^2}$ étant la moyenne des carrés des vitesses. Mais dès qu'il existe un champ électrique de direction déterminée, celui-ci impose aux vitesses une direction privilégiée, de sorte que leur moyenne dans une direction non perpendiculaire au champ n'est plus nulle. Nous appellerons « coefficient de mobilité » des électrons le coefficient μ défini par la relation

$$\mathbf{w} = \mu \vec{\mathcal{E}},$$

$\mathbf{w}$ étant la vitesse moyenne des électrons dans la direction du champ $\vec{\mathcal{E}} = \mathbf{E}\, e^{i\omega t}$ à un instant donné t. Il en résulte que le « courant de conduction » est donné par

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{w} = ne\mu\vec{\mathcal{E}},$$

et que le coefficient de conductivité est $\sigma = ne\mu$.

Le déplacement et, par suite, la vitesse moyenne d'un électron dans la direction du champ, dépendent de v et de l et, par suite, des hypothèses faites sur le l. p. m.

1. En théorie cinétique classique, le l. p. m. d'une particule est indépendant de sa vitesse, mais w en dépend et dépend donc de la « fonction de distribution » de celles-ci, donc de l'énergie électronique, qui est elle-même affectée par le champ. Un calcul classique dû à Lorentz [12] montre que, lorsque la répartition est maxwellienne et que le champ ne dépend pas de $t (\omega = 0)$, on a

$$\mu = \frac{8}{3\pi} \frac{el}{mv_m} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{el}{mv_q},$$

v_m et v_q étant les vitesses moyenne et quadratique moyenne à l'instant où l'on mesure μ.

Il en résulte que l'on ne peut définir un coefficient de mobilité moyen dans le temps que si l'on se place dans un état stationnaire, où l'énergie que les électrons gagnent sous l'influence du champ est compensée par celle qu'ils perdent dans les chocs. C'est seulement dans ce cas que v_m aura une valeur constante, ou périodique avec la même fréquence que le champ si ce dernier est périodique; il en sera de même alors pour μ et w. Le calcul a été effectué par Margenau [13] avec ces hypothèses (chocs élastiques seulement) et pour un champ électrique de pulsation ω; on retrouve bien la formule de Lorentz pour $\omega = 0$.

Notons, enfin, que Huxley [14] a donné une expression générale de w sous l'action d'un champ électrique sinusoïdal et d'un champ magnétique constant, mais sans déterminer les vitesses électroniques correspondantes, dont l'emploi de ses formules suppose la connaissance.

2. Par contre, l'hypothèse avec laquelle ont été faits la plupart des calculs, sans qu'elle ait été explicitement mentionnée, depuis Lorentz [15] jusqu'à Denisse [16] et Burkhardt [17], est celle d'une fréquence moyenne de chocs $f = \frac{v}{l}$ indépendante de la vitesse; cette hypothèse a été envisagée pour la première fois d'ailleurs par Maxwell. Elle permet, en effet, des calculs plus simples, car la mobilité ne dépend plus alors de l'énergie des électrons ni, par suite, de la répartition de leurs vitesses. Elle est, en outre, plus proche de la réalité que la première.

En effet, tous les résultats expérimentaux [18] montrent que l croît avec v, à part quelques accidents, dont l'effet Ramsauer, du côté des faibles vitesses, où l'on manque d'ailleurs de données précises; du côté des grandes vitesses, pour une énergie électronique

supérieure à $15\,Z^2$ (Z étant le numéro atomique), l'approximation de Born donne un l. p. m. proportionnel à v^4. Et certains gaz, l'hélium en particulier, très étudié actuellement pour cette raison, suivent très bien, dans le domaine des énergies courantes dans une décharge (2 à 20 eV), une loi $\frac{l}{v}=$ const. Notons, en outre, que la proportionnalité de l à v^4 est également approximativement valable pour les chocs électrons-ions positifs (*cf.* Chapman et Cowling [6]).

Nous effectuerons le calcul de la mobilité dans le cas général où il existe une force d'amortissement F proportionnelle à la vitesse, que nous écrirons $F = im(\omega - \omega')v$ introduisant ainsi un coefficient ω' qui sera égal à ω si l'amortissement est nul. Par exemple, si le freinage est dû à un champ extérieur constant H et au rayonnement « gyromagnétique » consécutif de l'électron, on aura, d'après Denisse [16],

$$\omega - \omega' = \frac{eH}{mc}\left(1 + \frac{2ie^3H}{3m^2c^4}\right).$$

Dans ces conditions, le mouvement d'un électron entre deux chocs sera régi par l'équation

$$\frac{dv}{dt} + i(\omega' - \omega)v + \gamma\, e^{i\omega t} = 0, \qquad \left(\gamma = \frac{eE}{m}\right),$$

d'où

$$v = \frac{i\gamma}{\omega'}\left(e^{i\omega t} - A\, e^{-i(\omega'-\omega)t}\right).$$

La constante A dépend de la vitesse d'agitation thermique et des conditions du dernier choc subi par l'électron considéré. Pour calculer la valeur moyenne w des vitesses v de tous les électrons, on opère en deux temps :

a. On considère, à un instant donné t_1, les électrons θ qui ont subi leur dernier choc au temps $t_1 - \theta - \eta\, d\theta$ $(0 \leq \eta \leq 1)$ et l'on admet que la répartition de leurs vitesses à l'issue de ce choc est isotrope, c'est-à-dire que leur vitesse moyenne w_θ est nulle au temps $t_1 - \theta$; on a alors

$$w_\theta = \frac{i\gamma}{\omega'}\left[e^{i\omega t} - e^{i\omega'(t_1-\theta)}\, e^{-i(\omega'-\omega)t}\right];$$

b. On suppose que la répartition des « libres vies moyennes » est purement aléatoire (chaos moléculaire), de sorte que le nombre des électrons θ est

$$dn_{(\theta)} = nf\, e^{-f\theta}\, d\theta,$$

et l'on obtient la vitesse moyenne $w(t_1)$ de tous les électrons au temps t_1 en intégrant pour toutes les valeurs de θ (ce qui implique que f ne dépend pas de la vitesse des électrons, donc du temps) :

$$w_{(t_1)} = \int_0^\infty w(\theta, t_1) f\, e^{-f\theta}\, d\theta = \frac{i\gamma\, e^{i\omega t_1}}{\omega'}\left(1 - \frac{f}{f + i\omega'}\right),$$

soit

$$w_{(t)} = -\gamma\, e^{i\omega t}(f + i\omega')^{-1}.$$

D'où le coefficient de mobilité

$$\mu = \frac{e}{m(f + i\omega')}$$

et le coefficient de conductivité

$$\sigma = \frac{ne^2}{m(f + i\omega')}.$$

Alors que la relation qui lie la vitesse de l'électron libre au champ est

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = i\omega\mathbf{v} = -\vec{\gamma}\, e^{i\omega t},$$

celle qui lie la vitesse moyenne d'un ensemble d'électrons soumis à des chocs et à une force de freinage s'écrit :

$$(f + i\omega')\mathbf{w} = -\vec{\gamma}\, e^{i\omega t} \qquad \left(\vec{\gamma} = \frac{e\mathbf{E}}{m}\right).$$

On pourrait également calculer le déplacement moyen $s(\theta)$ des électrons « θ » durant le temps $t - \theta$, θ

$$s_{(\theta)} = \int_{t-\theta}^{\theta} w_{(\theta)}\, d\theta$$
$$= \gamma\, e^{i\omega t}\left[\frac{1}{\omega\omega'} + \frac{1}{\omega - \omega'}\left(\frac{e^{-i\omega t}}{\omega} - \frac{e^{-i\omega'\theta}}{\omega'}\right)\right]$$

et le déplacement moyen de l'ensemble des électrons depuis leur dernier choc jusqu'au temps t

$$s = f\int_0^\infty s_{(\theta)}\, e^{-f\theta}\, d\theta = \frac{-\gamma\, e^{i\omega t}}{(f + i\omega)(f + i\omega')}.$$

On constate alors que la dérivée du déplacement moyen $\frac{ds}{dt}$ n'est pas égale à la moyenne w des dérivées des déplacements; on a, en fait

$$\frac{ds}{dt} = w - fs, \qquad \text{soit} \quad w = (f + i\omega)s,$$

ce qui est souvent cause d'erreurs de calculs.

Lorsqu'il n'y a pas d'amortissement et, en particulier, pas de pertes d'énergie par chocs, on retrouve les formules courantes :

$$\mu = \frac{e}{m(f + i\omega)},$$
$$\sigma = \frac{ne^2(f - i\omega)}{m(f^2 + \omega^2)},$$

mais dont on ne trouve pas de démonstrations, sinon indirectes, dans des articles récents de Cahn [19] et de Everhart et Brown [20] reposant sur le travail de Margenau [13], ainsi que dans le livre de Jouaust [21].

On retrouve évidemment, pour $f = 0$, le cas des électrons libres et, pour $\omega = 0$, une formule de mobilité qui diffère de celle de Lorentz par un facteur $\frac{3\pi}{8}$.

III. — Formules de dispersion pour les ondes longitudinales.

Nous nous proposons de rechercher les conditions de propagation d'un champ électrique longitudinal, dont on se fait facilement une idée dans le cas d'un milieu unidimensionnel : sur la figure 1, la densité électronique est supposée subir une perturbation de la forme $\delta n^0 \exp i(\omega t - \mathbf{kr})$ par tranches normales à la direction de propagation de l'ébranlement $\mathbf{k}$;

nous ne nous préoccuperons pas des conditions d'excitation de la perturbation initiale et nous allons établir la « formule de dispersion » du plasma, c'est-à-dire la relation entre la fréquence $\varphi = \frac{\omega}{2\pi}$ et la longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ de la perturbation qui se propage.

Nous utiliserons la méthode d'analyse de substitution telle que la définit Twiss [22]. Supposons que les électrons du plasma sont répartis en faisceaux de vitesse $\mathbf{v}_s$ et de densité n_s, soumis à des perturbations de pulsation ω et de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, de sorte que l'on a, en négligeant tout d'abord l'influence des chocs :

$$n_s = n_s^0 + \delta n_s^0 \exp i(\omega t - \mathbf{kr}) = n_s^0 + \delta n_s,$$

$$\mathbf{v}_s = \mathbf{v}_s^0 + \delta \mathbf{v}_s^0 \exp i(\omega t - \mathbf{kr}) = \mathbf{v}_s^0 + \delta \mathbf{v}_s.$$

Par suite,

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = \frac{\partial(\delta n_s)}{\partial t} = i\omega\,\delta n_s, \qquad \vec{\nabla} n_s = -i\mathbf{k}\,\delta n_s,$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{\partial(\delta \mathbf{v})}{\partial t} = i\omega\,\delta \mathbf{v}_s, \qquad \vec{\nabla} \mathbf{v}_s = -i\mathbf{k}\,\delta \mathbf{v}_s.$$

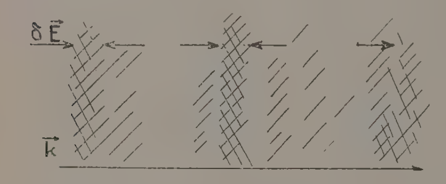


Fig. 1.

Densité électronique proportionnelle à celle des hachures.

Entre ces grandeurs et le champ électrique, nous avons, dans le système rationalisé M. K. S. $\left(\text{on passera au système de Gauss en posant } \varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi}\right)$, les trois équations fondamentales suivantes :

a. L'équation de Poisson, qui implique que les charges électriques (positives et négatives) sont uniformément réparties, et non localisées (pas d'interactions individuelles)

$$\vec{\nabla}\vec{\mathcal{D}} = \Sigma\rho_s \qquad (\vec{\mathcal{D}} = \varepsilon_0\vec{\mathcal{E}}).$$

$\Sigma\rho_s$ étant la densité de charge, qui se réduit à $-e\,\Sigma\,\delta n_s$ la charge d'espace des ions positifs annulant $\Sigma\, e n_s^0$; on aura donc

$$\vec{\nabla}\vec{\mathcal{E}} = -\frac{e}{\varepsilon_0}\Sigma\,\delta n_s. \tag{1}$$

b. L'équation de continuité

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} + \vec{\nabla}(n_s \mathbf{v}_s) = 0$$

qui s'écrit, en première approximation

$$\delta n_s(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_s^0) - n_s^0\,\mathbf{k}\,\delta\mathbf{v}_s = 0. \tag{2}$$

c. L'équation de Lorentz, qui donne, en négligeant le champ magnétique et la correction de relativité,

$$\frac{d(m\mathbf{v}_s)}{dt} = \frac{\partial(m\mathbf{v}_s)}{\partial t} + \mathbf{v}_s\vec{\nabla}(m\mathbf{v}_s) = -e\vec{\mathcal{E}},$$

soit

$$i\omega\,\delta\mathbf{v}_s - i\mathbf{v}_s^0(\mathbf{k}\,\delta\mathbf{v}_s) = -\frac{e\vec{\mathcal{E}}}{m}.$$

Prenons la divergence des deux membres; il vient

$$\vec{\nabla}\vec{\mathcal{E}} = -\frac{m}{e}\mathbf{k}\,\delta\mathbf{v}_s(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_s^0). \tag{3}$$

D'où, en substituant (3) et (2) dans (1) et en posant

$$\varepsilon_0 m \omega_s^{0\,2} = e^2 n_s^0,$$

l'équation de dispersion

$$1 = \sum \frac{\omega_s^{0\,2}}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_s^0)^2}. \tag{4}$$

Cette équation est également valable pour des faisceaux d'électrons dont l'équilibre est assuré par un champ électrique extérieur leur imposant un mouvement d'ensemble (tubes à faisceaux mêlés); on retrouve ainsi, pour deux faisceaux parallèles (n_1, $\mathbf{v}_1$), (n_2, $\mathbf{v}_2$), l'équation de Haeff [23] et Pierce [24]

$$\frac{\omega_1^2}{(\omega - kv_1)^2} + \frac{\omega_2^2}{(\omega - kv_2)^2} = 1. \tag{5}$$

Dans un plasma, où règne une distribution continue de vitesse, caractérisée par sa fonction normalisée $\left[\int \Phi(\mathbf{v})\,d\mathbf{v} = 1\right]$, de sorte que l'on aura, pour le faisceau de vitesse $v_s + \eta\, dv_s$ $(0 \leq \eta \leq 1)$,

$$\omega_s^{0\,2} = \omega_p^{0\,2}\,\Phi(\mathbf{v}_s),$$

avec

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}, \qquad \omega_p = 2\pi\varphi_p,$$

φ_p étant la « fréquence propre » du plasma de densité électronique n (Tonks et Langmuir [25]), l'équation de dispersion aura la forme intégrale

$$1 = \omega_p^2 \int \frac{\Phi(\mathbf{v})\,d\mathbf{v}}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})^2}. \tag{6}$$

Nous intégrerons en supposant

$$\mathbf{k}\mathbf{v} = kv_k \ll \omega, \qquad \text{soit} \quad v < \frac{\omega}{k} = v_\varphi,$$

v_k étant la vitesse de l'électron dans la direction $\mathbf{k}$ et v_φ la vitesse de phase de l'onde, et en négligeant les parties imaginaires de k et ω; nous reviendrons plus loin sur la signification physique de cette hypothèse. Il vient alors

$$1 = \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\int \varphi(\mathbf{v})\,d\mathbf{v}\left[1 + \frac{2kv_k}{\omega} + 3\left(\frac{kv_k}{\omega}\right)^2 + \dots\right].$$

En faisant la moyenne pour toutes les valeurs de $\mathbf{v}$, le terme du premier degré disparaît dans le développement entre crochets (isotropie des vitesses) et l'on a

$$\overline{v_k^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2} = \frac{KT}{m},$$

d'où, en se limitant à ce terme, l'équation :

$$\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2\left(\frac{\omega^2}{\omega_p^2} - 1\right) = \frac{3kT}{m}\frac{k^2}{\omega_p^2}$$

et, en supposant, $\omega \simeq \omega_p$:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{3KT}{m}k^2. \tag{7}$$

Nous tiendrons compte du rôle des chocs en modifiant la relation c entre le champ et la vitesse des électrons; il faut alors l'écrire, en conservant v pour représenter la vitesse moyenne :

$$(i\omega + f)\,\delta\mathbf{v}_s - i\,\mathbf{v}_s^0(\mathbf{k}\,\delta\mathbf{v}_s) = -\frac{e\vec{\mathcal{E}}}{m},$$

d'où

$$\vec{\nabla}\,\vec{\mathcal{E}} = -\frac{m}{e}\,\mathbf{k}\,\delta\mathbf{v}_s(\omega - if - \mathbf{k}\mathbf{v}_s^0) \tag{3 bis}$$

et les équations de dispersion

$$1 = \sum \frac{\omega_s^{0\,2}}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_s^0)(\omega - if - \mathbf{k}\mathbf{v}_s^0)}, \tag{4 bis}$$

$$1 = \omega_p^2 \int \frac{\Phi(\mathbf{v})\,\mathrm{d}\mathbf{v}}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v} - if)}. \tag{6 bis}$$

Pour développer, il faut également supposer $f \ll \omega$, de sorte que l'on aura, en première approximation

$$\omega^2 = \omega_p^2\left(1 + \frac{if}{\omega} + \frac{3k^2v^2}{\omega^2}\right),$$

soit

$$\left.\begin{aligned} \omega^2 &= \omega_p^2 + \frac{3KT}{m}k^2 + if\omega_p, \\ \omega &= \left(\omega_p^2 + \frac{3KT}{m}k^2\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{if}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{7 bis}$$

Les formules (7) et (7 *bis*) ont été établies par Bohm et Gross [26] de façon un peu différente. La première d'entre elles avait été donnée par Thomson [26 *bis*] dès 1933.

Discussion de l'équation de dispersion. — 1° *Propagation.* — En assimilant ω et k à leurs parties réelles, la vitesse de phase et la vitesse de groupe sont respectivement

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \nu\lambda, \qquad v_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k}.$$

a. Dans le cas d'un plasma sans agitation thermique (ni chocs), ω ne dépend pas de k : toutes les longueurs d'onde sont possibles, mais la fréquence est fixe (fréquence critique ou propre du plasma); la vitesse de groupe est nulle, il n'y a pas de propagation d'énergie, celle-ci est liée au gaz.

b. Pour qu'il y ait propagations d'oscillations, il faut, soit deux faisceaux d'électrons de vitesse relative non nulle (tubes de Haeff), soit distribution continue de vitesses avec agitation thermique; dans ce dernier cas, on a

$$v_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = 3KT\frac{k}{m\omega};$$

la vitesse de groupe est proportionnelle à T et à $\frac{1}{v_\varphi}$; la fréquence est toujours inférieure à la fréquence critique.

2° *Amplification et instabilité.* — *a.* Cette équation peut être considérée comme une équation en k, susceptible, pour certaines valeurs données, réelles, de la fréquence (ω), d'avoir des racines complexes, de la forme $k + i\alpha$, de sorte que la perturbation variera, dans l'espace, comme $e^{\alpha r}$; il y aura, selon le cas, affaiblissement ou amplification (jusqu'à ce que l'on sorte du domaine d'application de l'approximation linéaire); on explique ainsi le comportement des tubes à faisceaux mêlés (Haeff [23], Rocard [28]).

b. On peut également la considérer comme une équation en ω susceptible, pour un mode spatial imposé (k réel), d'avoir des racines (fréquences) complexes, de la forme $\omega + i\beta$; la perturbation évoluant avec le temps en un temps donné, comme $e^{-\beta t}$, nous dirons qu'il y a instabilité, c'est-à-dire amortissement ou excitation d'oscillations selon que β est positif ou négatif. L'équation (7 *bis*) montre ainsi que l'existence de chocs amortit les oscillations avec une constante de temps égale à $\frac{1}{f}$. Par contre, s'il existe, superposée à un plasma où la distribution des vitesses

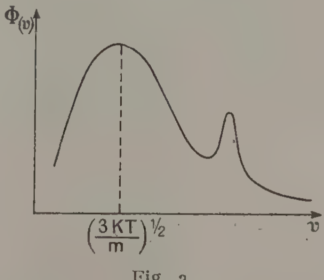


Fig. 2.

est maxwellienne, un faisceau d'électrons de vitesse déterminée (supérieure à la vitesse moyenne d'agitation thermique), de sorte que la fonction de distribution a l'allure de la courbe de la figure 2, il y a excitation d'oscillations, d'amplitude limitée par la non-linéarité, ainsi que l'ont montré Bohm et Gross [27].

c. Toutefois, Twiss [22] a montré que ces considérations n'étaient valables que pour un système d'ondes stationnaires dans un plasma infini; si l'on applique le traitement *b* (Bohm et Gross) aux amplificateurs de Haeff, on démontre qu'ils devraient être instables. Il en résulte que, pour faire un calcul correct, il faut supposer que la perturbation initiale est limitée dans l'espace et dans le temps, et étudier l'oscillation résultante à une distance r et au bout d'un temps t. Twiss prouve ainsi la stabilité des tubes à faisceaux mêlés.

Il est d'ailleurs indispensable de tenir compte des dimensions limitées du plasma; c'est ainsi que Bohm et Gross [27] ont pu donner une explication approximative des résultats de Merrill et Webb [29], qui ont observé que la « dispersion » des vitesses d'un faisceau électronique introduit avec une vitesse initiale donnée dans un plasma prenait naissance en des points déterminés et donnait naissance, quelques millimètres plus loin, à des zones de fortes oscillations.

3° *Longueur d'onde minima.* — Nous avons obtenu

la relation de dispersion d'un plasma en supposant

$$v \ll v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \varphi\lambda,$$

c'est-à-dire pour une vitesse des électrons faible vis-à-vis de la vitesse de l'onde. Si l'on considère, avec Bohm et Gross, le système de référence mobile dans lequel l'onde est au repos, la vitesse (relative) v_r des électrons sera grande et leur contribution à la densité électronique inversement proportionnelle à v_r.

Si v croît, de sorte que $\frac{v}{v_\varphi} \# 1$, les électrons circulent avec l'onde; ils ne peuvent plus sortir des puits de potentiel créés par la perturbation, c'est le « trapping ». Supposer $v \ll v_\varphi$ revient donc à négliger ces électrons, c'est-à-dire à supposer $\Phi(v) = 0$ pour $v \# v_\varphi$. Dans le cas contraire, l'on ne peut plus distinguer le mouvement organisé en oscillations du mouvement d'agitation thermique : ces électrons ne jouent aucun rôle, la théorie est inapplicable.

A plus forte raison, l'on négligera les électrons de vitesse supérieure, dont la contribution à l'oscillation est d'ailleurs d'autant plus faible qu'ils sont plus rapides.

Pour une énergie électronique déterminée, il existe donc un $\varphi\lambda$ minimum, c'est-à-dire, par suite de la relation de dispersion, une longueur d'onde minima, dont on peut obtenir un ordre de grandeur en posant $\bar{v}^2 = \frac{\omega^2}{k^2}$ dans la relation (7), qui s'écrit alors

$$\omega^2 = 2\,\omega_p^2,$$

d'où

$$\lambda_m = \frac{2\pi v}{\omega} = 2\pi\left(\frac{4KT}{\omega_p^2 \pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = 2\pi\left(\frac{4\varepsilon_0 KT}{\pi n e^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On a pris pour v la vitesse moyenne d'une distribution maxwellienne à T°, soit $\left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$. On rapprochera cette longueur du « rayon de Debye » [27] :

$$D = \left(\frac{\varepsilon_0 KT}{2 n e^2}\right)^{\frac{1}{2}},$$

qui représente la distance au delà de laquelle, dans un milieu ionisé, les ions positifs font écran à la charge d'espace créée par les ions négatifs. On voit ainsi que le plasma ne se comporte comme un milieu « organisable » que pour des dimensions plusieurs fois supérieures — le multiple variant avec les hypothèses faites : *voir* l'article de Gabor dans [11] et [11 *bis*] — à la distance de Debye.

Conclusion. — Si les considérations précédentes permettent, dans une certaine mesure, d'expliquer par des « oscillations de plasma » la grande dispersion des vitesses électroniques d'un faisceau de vitesse définie introduit dans une décharge, il semble difficile de leur demander d'expliquer la distribution maxwellienne des vitesses des électrons du gaz lui-même. Il résulte d'ailleurs des calculs de Gabor [11] que la fraction organisée en oscillations de l'énergie électronique d'un plasma en équilibre thermique est beaucoup trop faible pour tenir compte des observations de Langmuir; cette fraction, d'après les expériences de Emeleus et de ses collaborateurs, n'excède pas 1 pour 100 [31].

Notons enfin que, du fait que nous avons négligé le champ magnétique, aucune des oscillations envisagées ci-dessus n'est susceptible de rayonner.

IV. — Formule de dispersion pour les ondes transversales.

Nous considérons, se propageant dans le plasma, une onde électromagnétique de potentiel scalaire $\mathcal{V}$ et de potentiel vectoriel $\vec{\mathcal{A}}$; elle satisfait aux équations de Maxwell :

$$\square \vec{\mathcal{A}} = -\mu_0 \vec{\mathcal{J}}, \qquad \square \mathcal{V} = \frac{\rho}{\varepsilon_0};$$

$\vec{\mathcal{J}}$ et ρ satisfont à l'équation de continuité

$$\vec{\nabla}\vec{\mathcal{J}} + \dot{\rho} = 0$$

et l'on a

$$\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1.$$

Nous poserons, définissant ainsi la « fonction vectorielle » $\mathbf{S}$ de chaque faisceau électronique $\left(\rho, \vec{\mathcal{J}} \text{ ou } n, \mathbf{v}\right)$ ($\mathbf{S}$ est parallèle au déplacement des électrons)

$$\rho = -\varepsilon_0 \vec{\nabla}\mathbf{S}, \qquad \vec{\mathcal{J}} = \varepsilon_0 \dot{\mathbf{S}}$$

$$[\mathbf{S} = \mathbf{S}^0 + \delta\mathbf{S}^0 \exp i(\omega t - \mathbf{kr}) = \mathbf{S}^0 + \delta\mathbf{S}].$$

L'on a par suite, puisque

$$\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}\mathcal{V} - \dot{\vec{\mathcal{A}}},$$

$$\square \vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{\varepsilon_0}\left(\vec{\nabla}\rho + \frac{1}{c^2}\frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t}\right) = \left(\vec{\nabla}\vec{\nabla} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Sigma\mathbf{S}.$$

L'opérateur $\vec{\nabla}\vec{\nabla}$ est l'opérateur « gradient divergence », qu'il ne faut, à aucun prix, noter $\vec{\nabla}^2$, ce qui amènerait sa confusion avec le laplacien, que nous notons d'ailleurs ici Δ.

En fait, nous négligerons l'agitation thermique, ne considérant que le cas d'un plasma au repos, de sorte que $\Sigma\mathbf{S}$ se réduit à $\delta\mathbf{S}$ et que la relation liant la vitesse des électrons au champ s'écrit, en tenant compte des chocs :

$$(i\omega + f)\mathbf{v} = -\frac{e\vec{\mathcal{E}}}{m}.$$

Or, la densité électronique ne subissant que de petites perturbations, on aura

$$\rho = -\varepsilon_0 \vec{\nabla}\mathbf{S} \# -ne,$$

d'où

$$\mathbf{v} = \frac{\vec{\mathcal{J}}}{\rho} = -\frac{\dot{\mathbf{S}}}{\vec{\nabla}\mathbf{S}} \# \frac{\varepsilon_0}{ne}\dot{\mathbf{S}}.$$

Prenons alors le dalembertien des deux membres

de la relation précédente qui s'écrit, compte tenu de cette valeur de v,

$$i\omega(i\omega+f)\varepsilon_0\,\delta\mathbf{S}=-\frac{ne^2\mathcal{E}}{m};$$

il vient

$$\left(\Delta-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\omega(\omega-if)\,\delta\mathbf{S}=-\frac{ne^2\varepsilon_0}{m}\left(\vec{\nabla}\vec{\nabla}+\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\delta\mathbf{S},$$

soit

$$(c^2k^2-\omega^2)\omega^2\left(1-\frac{if}{\omega}\right)\delta\mathbf{S}=\omega_p^2[c^2\mathbf{k}(\mathbf{k}\,\delta\mathbf{S})-\omega^2\,\delta\mathbf{S}].$$

Pour des ondes longitudinales,

$$\mathbf{k}(\mathbf{k}\,\delta\mathbf{S})=k^2\,\delta\mathbf{S},$$

et l'on retrouve la relation (7 *bis*), avec $T=0$. Pour des ondes transversales, $\mathbf{k}\,\delta\mathbf{S}=0$, d'où la formule de dispersion

$$(c^2k^2-\omega^2)\left(1-\frac{if}{\omega}\right)=-\omega_p^2. \qquad (8)$$

On en déduit l'indice de réfraction complexe

$$\xi^2=(p-iq)^2=\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2\left(1-\frac{if}{\omega}\right)}$$
$$=1-\frac{\omega_p^2}{\omega}\,\frac{\omega+if}{\omega^2+f^2}. \qquad (9)$$

L'établissement de cette formule classique — tout au moins dans le cas simple où $f=0$ — et que Darwin [32], qui y a consacré de longues recherches, nomme « Formule de Sellmeyer » (c'est aussi à une formule analogue, en ce sens qu'elle ne fait pas intervenir le champ moléculaire de polarisation, que G. Bruhat donne ce nom, dans son *Cours d'Optique* (§ 230), n'a pas été sans susciter de longues controverses.

A la suite des travaux de Lorentz sur la polarisation des diélectriques [33], différents auteurs ont cru que le champ agissant sur les électrons devait être $\vec{\mathcal{E}}+\frac{1}{3\varepsilon_0}\vec{\mathcal{P}}$ au lieu de $\vec{\mathcal{E}}$; $\vec{\mathcal{P}}$ étant la polarisation due au déplacement des charges électriques sous l'action du champ extérieur $\vec{\mathcal{E}}$, $\frac{\vec{\mathcal{P}}}{3\varepsilon_0}$ représente le « champ moléculaire » dû à cette polarisation. Ceci conduit à remplacer la formule

$$\xi^2-1=-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

par

$$\frac{3(\xi^2-1)}{\xi^2+2}=-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \text{d'où} \quad \xi^2-1=-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\frac{1}{3}\omega_p^2}.$$

Mais, malgré l'appui donné par Hartree [34] à cette dernière formule, c'est la première qui doit être retenue, comme l'ont confirmé Darwin [32], Smerd et Westfold [35], [36], Burkhardt [17], en montrant, par des moyens ingénieux et divers, comment le « terme de polarisation » devait disparaître, dans le cas d'un plasma, de la formule de Lorentz.

Conséquences de la formule de dispersion (9). — On a

$$p^2-q^2=1-\frac{\omega_p^2}{(\omega^2+f^2)}, \qquad 2pq=\frac{f\omega_p^2}{\omega(\omega^2+f^2)}.$$

D'où p, q, la vitesse de phase de l'onde $v_\varphi=\frac{p}{c}$ et son coefficient d'absorption

$$\chi=\frac{2\omega q}{c}=\frac{f\omega_p^2}{pc(\omega^2+f^2)}=\frac{1}{\zeta},$$

ζ représentant la distance au bout de laquelle l'amplitude de la vibration est réduite dans le rapport $\frac{1}{\sqrt{e}}$.

Des approximations classiques ont lieu pour $f\ll\omega$, $\omega_p\ll\omega$.

Il en résulte que la constante diélectrique relative, au sens de l'électrostatique, est égale à 1

$$\varepsilon_r=\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}=1.$$

On a vu, en effet, que l'indice de réfraction complexe $(p-iq)$ est défini à partir de la relation

$$\vec{\nabla}\wedge\vec{\mathcal{H}}=\dot{\vec{\mathcal{D}}}+\vec{\mathcal{J}}=\varepsilon_0\dot{\vec{\mathcal{E}}}+\sigma\vec{\mathcal{E}}$$
$$=i\omega\varepsilon_0(p-iq)^2\vec{\mathcal{E}}=\varepsilon_0(p-iq)^2\dot{\vec{\mathcal{E}}},$$

d'où

$$(p-iq)^2=1+\frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0},$$

le coefficient σ englobant les conductibilités du type dit diélectrique introduites par Lorentz pour le calcul de ε, aussi bien que les conductivités métalliques. La constante diélectrique statique est la partie réelle pour $\omega=0$ de la limite de l'expression précédente (la partie imaginaire est toujours infinie, ce qui correspond au fait qu'il n'y a pas de courant en quadrature).

Selon que l'on a affaire à des électrons libres (conducteurs, plasma) ou liés, c'est-à-dire soumis à une force de rappel proportionnelle à leur déplacement à partir d'une position d'équilibre (isolants, diélectriques), la limite considérée, moins 1, est nulle ou positive.

C'est seulement dans le dernier cas que l'on obtient une constante diélectrique relative supérieure à 1, — et que l'on peut faire intervenir la « polarisation » du milieu : un tel mécanisme est injustifiable dans le cas d'un plasma et c'est la raison pour laquelle il ne peut y avoir de formule de dispersion du type Lorentz (on néglige la polarisation éventuelle des molécules du gaz) ([2]).

Par suite, la densité moyenne d'énergie du plasma est

$$\mathcal{U}=\frac{\varepsilon_0}{2}(\mathcal{E}^2+\overline{\mathcal{H}^2}) \qquad \left(\mathcal{E}^2=\frac{E^2}{2}\right).$$

Pour une onde transversale se propageant selon Oz, on a

$$\vec{\mathcal{E}}=\vec{\mathcal{E}}_x,$$
$$\vec{\mathcal{H}}=\vec{\mathcal{H}}_y=(p-iq)\vec{\mathcal{E}}_x=\sqrt{p^2+q^2}\exp\left(-i\,\mathrm{arctg}\,\frac{p}{q}\right)\vec{\mathcal{E}}_x.$$

([2]) *Voir* note page suivante.

d'où

$$\overline{\mathcal{H}^2} = (p^2+q^2)\overline{\mathcal{E}^2} \quad \text{et} \quad \overline{\mathcal{U}} = \frac{\varepsilon_0}{2}(1+p^2+q^2)\overline{\mathcal{E}^2}.$$

D'après Bürkhardt [17] et Westfold [36], cette énergie se compose de deux parties : l'énergie rayonnée, proportionnelle au carré de la partie réelle de l'indice, $\overline{\mathcal{U}_r} = \varepsilon_0 p^2 \overline{\mathcal{E}^2}$, et l'énergie magnétique mutuelle de la distribution de courant $\overline{\mathcal{U}_i}$ (énergie interne du plasma); comme on a

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{\sigma}\vec{\mathcal{J}} = \left(\frac{mf}{ne^2} + i\omega\frac{m}{ne^2}\right)\vec{\mathcal{J}},$$

on a bien

$$\overline{\mathcal{U}_i} = \frac{1}{2}\frac{m}{ne^2}\overline{\mathcal{J}^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{m}{ne^2}\right)^2\sigma^2\overline{\mathcal{E}^2} = \frac{\varepsilon_0}{2}\frac{\omega_p^2}{\omega^2+f^2}\overline{\mathcal{E}^2} = \frac{\varepsilon_0}{2}(1-p^2+q^2)\overline{\mathcal{E}^2}.$$

On calculerait de même le vecteur de Poynting, dont la valeur moyenne est, en désignant par $\mathbf{n}$ le vecteur unitaire normal au front d'onde :

$$\vec{\mathcal{P}}_m = \varepsilon_0 cp\overline{\mathcal{E}^2}\mathbf{n} = \frac{c}{p}\overline{\mathcal{U}_r}\mathbf{n}.$$

On voit ainsi que la vitesse de propagation de l'énergie rayonnée par une onde monochromatique dans un plasma est bien la vitesse de phase $v_\varphi = \frac{c}{p}$.

Enfin, si l'on suppose le plasma en équilibre thermique, le coefficient d'émission η est donné par la loi de Kirchhof : $\frac{\eta}{\chi} = p^2 B_{(T)}$, $B_{(T)}$ étant la brillance du corps noir à $T°$.

En supposant la longueur d'onde assez grande pour que l'on puisse remplacer la loi de Planck par la loi de Rayleigh-Jeans, on aura

$$\frac{\eta}{\chi} = p^2 B_{(T)} = \frac{2p^2\varphi^2}{c^2}KT, \qquad \text{d'où} \qquad \eta = \frac{fp\,\omega_p^2}{2\pi^2 c^3}KT;$$

η est proportionnel à p, χ à $\frac{1}{p}$, mais le rapport des angles solides mis en jeu lorsque le rayonnement passe d'un milieu d'indice 1 à un milieu d'indice p est égal à $\frac{1}{p^2}$, comme l'a noté Denisse [2]. De plus, les calculs directs de l'émission par transitions hyperboliques dans un milieu complètement ionisé confirment, dans ce cas particulier, cette valeur de η; *cf.* Denisse [2], Smerd et Westfold [35].

Je tiens à exprimer ici mes plus vifs remerciements à J. L. Delcroix pour son efficace collaboration à la mise au point de cet article.

Manuscrit reçu le 2 juillet 1952.

([2]) Si le mouvement d'un électron entre deux chocs (de fréquence moyenne f) est donné par

$$\ddot{x} + g^2 x = -\gamma e^{i\omega t} + \frac{e\mathcal{P}}{3\varepsilon_0 m},$$

un calcul analogue à celui du paragraphe II montre que s est solution de l'équation

$$\ddot{s} + 2f\dot{s} + (f^2+g^2)s = -\gamma e^{i\omega t} + \frac{\omega_0^2}{3}s,$$

d'où

$$s, \quad w = (f+i\omega)s \quad \text{et} \quad \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0} = \frac{\omega_0^2\left(1-\frac{if}{\omega}\right)}{g^2 - \frac{1}{3}\omega_0^2 - (\omega - if)^2},$$

la constante diélectrique statique est alors

$$\varepsilon_s = 1 + \frac{\omega_0^2}{g^2 - \frac{1}{3}\omega_0^2}.$$

Dans le cas d'un plasma, il faut prendre

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0\omega_0^2}{f+i\omega} \qquad \left(\text{c'est-à-dire : } g^2 - \frac{1}{3}\omega_0^2 = 0\right),$$

de sorte que $\lim_{\omega\to 0}\left(\frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}\right)$ est entièrement imaginaire (et infini).

BIBLIOGRAPHIE.

[1] KRAMERS H. A. — *Phil. Mag.*, 1923, **46**, 836.
[2] DENISSE J. F. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 164.
[3] KWAL B. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 35.
[4] THOMAS L. H. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1928, **76**, 464.
[5] LANDAU L. — *Phys. Z. Sowjetunion*, 1936, **10**, 154.
ALLIS W. P. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 146.
LANDAU L. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 567.
[6] CHAPMAN S. et COWLING T. G. — The mathematical theory of non uniform gases, Cambridge, 1939.
[7] CAHN J. H. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 293.
[8] LANGMUIR I. — *Phys. Rev.*, 1925, **26**, 585; *Z. Physik*, 1927, **46**, 271.
[9] HOYAUX M. — *Rev. gén. Electr.*, 1951, **60**, 279 et 317.
[10] GABOR D. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **2**, 209.
[11] Proceedings of the conference on dynamics of ionized media, London, 1951.
[11 *bis*] GABON D. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1952, **213**, 73.
[12] LORENTZ H. A. — Theory of electrons, Teubner, Leipzig, 1909, p. 266-273.
[13] MARGENAU H. — *Phys. Rev.*, 1948, **69**, 508.
[14] HUXLEY L. G. H. — *Proc. Phys. Soc.* B, 1951, **64**, 844.
[15] LORENTZ H. A. — *Loc. cit.*, p. 306-308.
[16] DENISSE J. F. — *Ann. Astrophys.*, 1947, **10**, 1.
[17] BURKHARDT G. — *Ann. Physik*, 1949, **5**, 373.
[18] BRODE R. B. — *Rev. Mod. Physics*, 1933, **5**, 257.
[19] CAHN J. H. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 839.
[20] EVERHART E. et BROWN S. C. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 839.
[21] JOUAUST R. — L'Ionosphère, éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1946.
[22] TWISS R. Q. — *Proc. Phys. Soc.* B, 1951, **64**, 654.
[23] HAEFF A. V. — *P. I. R. E.*, 1949, **37**, 1.
[24] PIERCE J. R. — *Bell. Sys. Techn. J.*, 1949, **28**, 33.
[25] TONKS L. et LANGMUIR I. — *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 195.
[26] BOHM D. et GROSS E. P. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1851 et 1864.
[26 *bis*] THOMSON J. J. et G. P., *Conduction of electricity through gases*, 3e édition, volume II, Cambridge, 1933, 356, formule 4.
[27] BOHM et GROSS. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 992.
[28] ROCARD Y. — Électricité, Masson, 1950, p. 425-427.
[29] MERRILL H. J. et WEBB H. W. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1191.
[30] DEBYE P. et HUECKEL E. — *Phys. Zeits.*, 1923, **24**, 185.
[31] NEILL T. R. et EMELEUS K. G. — *Proc. Roy. Irish Acad.* A, 1951, **53**, 197.
[32] DARWIN C. G. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1934, **146**, 17; 1944, **182**, 152.
[33] LORENTZ H. A. — *Loc. cit.*, p. 132-145.
[34] HARTREE D. R. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1931, **27**, 143.
[35] SMERD S. F. et WESTFOLD K. C. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 831.
[36] WESTFOLD K. C. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 509.

LETTRES A LA RÉDACTION

FIGURES DE CROISSANCE DU SULFURE DE CADMIUM DE SYNTHÈSE

Par Mme A. R. WEILL,
Ingénieur contractuel
des Constructions et armes navales.

L'examen des figures de croissance du sulfure de cadmium, préparé par voie synthétique au Laboratoire de Physique du Professeur Léauté à l'École Polytechnique nous a amené à faire des rapprochements entre la morphologie de ces cristaux et ceux de beryllium ou de titane préparés par voie électrolytique.

En effet, si nous examinons au microscope par réflexion sous des grossissements de 500 à 1000 ou 1500, soit les faces planes hexagonales des cristaux agglomérés, soit les plaquettes de même forme déposées sur les paillettes, il apparaît toujours une ou plusieurs pyramides à six pans terminées par un plateau hexagonal (*fig.* 1). On trouve également parmi les cristaux de synthèse de longues aiguilles à six pans, parfois perpendiculaires aux tablettes hexagonales.

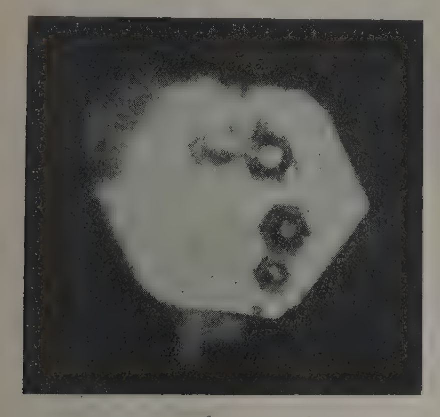


Fig. 1. — Plaquette hexagonale de sulfure de cadmium portant des pyramides tronquées à six pans (× 1080).

Pour tenter d'expliquer ces formes cristallines, on ne peut manquer de penser au processus de croissance fondé sur le rôle des dislocations en hélice, dont Burton, Cabrera et Frank ont donné l'étude quantitative [1].

Même si nous n'avons pas réussi jusqu'ici à faire apparaître la spirale élémentaire, les rapprochements qui s'imposent suffisent à montrer l'application de cette théorie au cas qui nous occupe.

En effet, d'une part Jaeger [2] obtient par électrolyse de chlorures fondus une série de cristaux de beryllium dont les aspects : plaquettes hexagonales, aiguilles plus ou moins pyramidales à six pans, pavés de figures hexagonales, sont en bien des points identiques ou analogues aux cristaux de sulfure de cadmium obtenus par réaction à haute température des vapeurs de soufre et de cadmium.

D'autre part, les travaux de Steinberg [3] sur le titane électrolytique montrent non seulement des figures de croissance hexagonales tout à fait comparables aux précédentes, mais encore des spirales élémentaires au centre de celles-ci : leur enroulement caractéristique prouve l'intervention du mécanisme de Frank dans le processus de croissance.

Le départ de la spirale apparaît dans ces figures hexagonales comme celui que nous avons observé dans les plaquettes triangulaires de l'alumine [4].

La théorie de Burton, Cabrera et Frank a déjà fait l'objet de très nombreuses confirmations [5], [6], [7], [8] par des méthodes variées et à différentes échelles, on voit ici un exemple saisissant de la parenté entre la croissance ménagée de cristaux métalliques et celle de cristaux homopolaires obtenus dans des conditions bien différentes.

[1] BURTON W. K., CABRERA N. et FRANK F. C. — *Phil. Trans. Roy. Soc.* A., 1951, **243**, 299.
[2] JAEGER G. — *Z. Metallkunde*, 1950, **41**, 243.
[3] STEINBERG. — *Nature* (sous presse).
[4] WEILL A. R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 256.
[5] FRANK F. C. — *Phil. Mag.*, 1952, Suppl. **1**, 91.
[6] VERMA A. R. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 441.
[7] AMELINCK S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 970; *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 562.
[8] FORTY A. J. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 480.

Manuscrit reçu le 6 septembre 1952.

MODULATION DE LA CONDUCTANCE D'UN SEMI-CONDUCTEUR PAR UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Par P. AIGRAIN, J. LAGRENAUDIE et G. LIANDRAT,
Laboratoire de Physique E. N. S.

En 1935, l'un d'entre nous [1] avait prévu que la conductance d'une mince couche semi-conductrice pouvait être modulée par un champ électrique normal à la surface. En effet, la charge électrique induite à la surface du semi-conducteur est due, soit à une augmentation, soit à une diminution du nombre de porteurs libres au voisinage de la surface, selon le signe de la charge de ces porteurs (— pour des

électrons, + pour des trous positifs) et celui de la charge induite.

En 1947, Schockley [2] a retrouvé cet effet théoriquement et expérimentalement sur des couches minces évaporées de germanium : ce sont ces mesures qui ont permis de vérifier l'existence d'états de surface dans lesquels s'accumule une partie de la charge induite. Il apparaît donc que cet effet est des plus utile comme moyen d'études des semi-conducteurs, en général, et de leurs propriétés de surface, en particulier.

Cependant, il est assez difficile à mesurer quantitativement, surtout si la couche n'est pas très mince : or, les couches minces évaporées sont souvent mal cristallisées, ce qui retire aux mesures une grande partie de leur intérêt.

Nous avons donc étudié une méthode de mesure de cet « effet de champ » qui permet de mesurer des modulations de conductance très faibles. Le principe en est donné par la figure 1. Le spécimen est parcouru par un courant alternatif et le champ perpendiculaire à la surface est aussi alternatif, de même fréquence. Du fait de l'effet de champ, la conductance est une fonction linéaire du champ

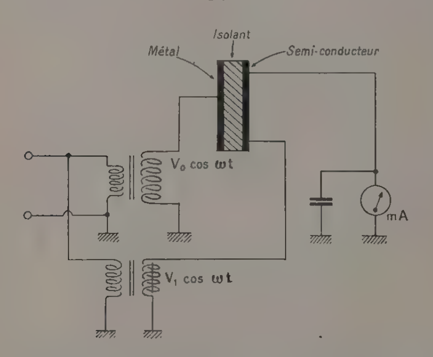
$$S = S_0 + kV = S_0 + kV_0 \cos \omega t.$$

Le courant qui traverse le spécimen

$$i = SV' = SV'_0 \cos \omega t = S_0 V'_0 \cos \omega t + kV_0 V'_0 \cos^2 \omega t$$

possède donc une composante continue d'amplitude $\frac{2}{1} kV_0V'_0$, que l'on mesure indépendamment de S_0 qui peut être grand.

Cette méthode a été appliquée avec succès à la



mesure de l'effet de champ sur des couches minces de tellure évaporées sur du mica, le champ étant appliqué à travers le mica. La mobilité apparente des porteurs en surface atteint dans ce cas jusqu'à 20 cm²/V/s (soit cinq fois plus que pour le germanium évaporé), mais la méthode permet d'apprécier des mobilités apparentes 200 fois plus faibles.

Un prochain article donnera des détails sur de nombreuses mesures effectuées au Laboratoire de Physique E. N. S.

Manuscrit reçu le 3 septembre 1952.

[1] LIANDRAT G. — Conférences au Collège de France, 1935.
[2] SCHOCKLEY. — *Voir*, par exemple, Electrons and Holes in Semi-conductors, Van Nostrand, 1951, p. 30.

REMPLISSAGES HYDROGÈNE-MÉTHYLAL POUR COMPTEURS DE GEIGER-MÜLLER A CATHODES EXTERNES

Par Daniel BLANC,

Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.

Les compteurs à cathodes externes du type Maze [1] sont beaucoup plus faciles à fabriquer que ceux à cathodes internes métalliques lorsqu'on y introduit de l'hydrogène, l'adsorption n'étant plus gênante. Sur de tels compteurs, MM. M. Grenon et R. Viallard ont essayé des mélanges hydrogène-argon-alcool [2]. Indépendamment de ces auteurs, nous avons étudié des remplissages hydrogène-méthylal, cet acétal étant un produit beaucoup plus facile à purifier que l'alcool.

Les compteurs sont construits sur le type Mac

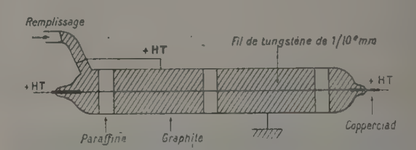


Schéma des compteurs utilisés.

Knight et R. L. Chasson [3], avec une simplification consistant en la suppression du ressort à l'extrémité du fil axial, dont la tension est obtenue par étirage du verre.

Nous avons utilisé un procédé déjà décrit [4] pour définir avec précision la longueur efficace de la cathode.

Sur chaque compteur sont disposées deux sections cylindriques graphitées de longueurs différentes, permettant de vérifier la proportionnalité entre la longueur efficace et le fond dû aux rayons cosmiques.

L'hydrogène n'avait été, jusqu'ici, introduit que sous des pressions relativement faibles (quelques centimètres). Nous avons constaté que les plateaux restent excellents pour une pression d'hydrogène de 25 cm de mercure, particularité intéressante pour le dosage d'échantillons d'hydrogène radioactif.

Un mélange de 25 cm de mercure d'hydrogène et 4 cm de mercure de méthylal (compteur : diamètre = 2,8 cm, longueur efficace = 20 cm) donne un plateau long de 400 V, avec une pente de 3,75 pour 100, pour 100 V, et un seuil de 2 000 V. L'efficacité comparée à celle d'un remplissage classique (13 cm d'argon, 4 cm de méthylal) est de 0,88. Quelle que soit la pression d'hydrogène, la diminution d'efficacité reste faible. La réponse à une source radioactive est excellente. Dans la zone de températures où nous les avons utilisés (15 à 40° C), les compteurs restent excellents.

De façon à assurer des résultats comparables, nous avons introduit progressivement l'hydrogène dans les compteurs précédemment remplis de méthylal.

Malgré l'inconvénient inévitable de seuils élevés, les compteurs à fortes proportions d'hydrogène sont excellents et intéressants dans le dosage du tritium.

Nous poursuivons nos travaux pour préciser, en particulier, les effets de température et de la concentration en méthylal.

[1] MAZE R. — *J. Physique Rad.*, 1946, **6**, 164-166.
[2] GRENON M. et VIALLARD R. — *J. Physique Rad.*, 1952, **5**, 310-311.
[3] MAC KNIGHT M. L. et CHASSON R. L. — *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 700.
[4] BLANC D. et SCHERER M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 2018-2020.
BLANC D. — *J. Physique Rad.*, 1949, **12**, 411-414.

Manuscrit reçu le 26 septembre 1952.

NOUVELLE MÉTHODE D'ÉTUDE, PAR SPECTROSCOPIE HERTZIENNE, DES DÉFAUTS DE RÉSEAU DU SEMI CONDUCTEUR ZnO

Par Mme Marie FREYMANN et M. René FREYMANN,
Faculté des Sciences, Rennes.

Nous avons indiqué, dans des publications antérieures [1], l'existence d'une nouvelle *méthode d'étude des défauts dans la structure des solides* : L'étude de l'absorption Debye dans l'ensemble du spectre hertzien et sa représentation Log $\nu_c - \frac{1}{T}$ [2], avec cette hypothèse fondamentale : Il existe au moins *deux types distincts de dipôles* :

1° Les dipôles liés à l'orientation de molécules ou groupements d'atomes;

2° *Les dipôles liés aux défauts* de réseau.

Pour illustrer cette conception nous utilisions notamment, nos résultats relatifs à l'oxyde d'uranium [3] et ceux de Breckenridge [4] relatifs aux halogénures. Mais à l'exemple complexe des oxydes d'uranium, il était préférable de substituer celui, classique [5], de l'oxyde de zinc : On sait qu'en chauffant cet oxyde au voisinage de 1000° C on note des variations des propriétés mécaniques, optiques et électriques liées au départ d'oxygène (semi-conducteur type *N*); les variations des propriétés électriques notamment, ont été étudiées par de nombreux auteurs (*voir* bibliographie de Miller Jr. [6] et [5]). Mais ces auteurs avaient poursuivi leurs recherches au-dessus de la température ordinaire et non à basse température : ils observaient surtout *la conductibilité ionique et non le phénomène essentiellement distinct de l'absorption Debye qui, aux fréquences utilisées, se manifeste à basse température.*

C'est, en effet, cette absorption Debye que nous avons pu mettre en évidence pour cinq échantillons d'un même oxyde de zinc traités respectivement à 1040, 1070, 1100, 1130 et 1190° C (6 h, en creuset fermé). Nos mesures ont été faites de 1 à 1000 kHz, de 100 à 293° K.

La figure 1 donne, pour ZnO traité à 1190 ou à 1100° C, quelques résultats typiques de variation de l'absorption en fonction de la température. La figure 2 résume l'ensemble de nos résultats par la représentation Log $\nu_c - \frac{1}{T}$ [3] (sur cette figure 2 les droites tracées en pointillé correspondent à des mesures peu précises : comme le montre la figure 1, la grande largeur des maximas ne permet guère de donner la position qu'à ± 15° près.

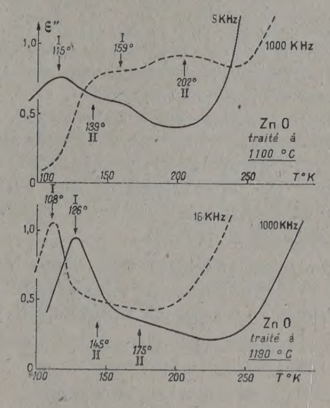


Fig. 1.

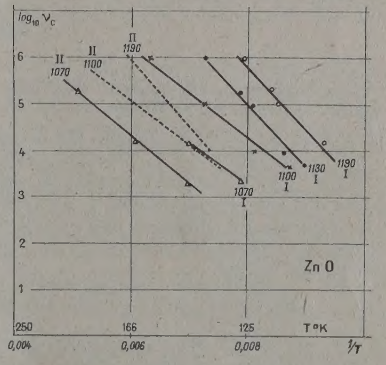


Fig. 2.

RÉSULTATS. — 1° L'oxyde ZnO montre, comme les oxydes d'uranium, de titane, etc. l'absorption Debye : déplacement des maxima d'absorption vers les températures élevées quand la fréquence augmente (nous avons pu tracer quelques courbes absorption-fréquence qui seront publiées dans un Mémoire ultérieur). Mais, fait que nous n'avions pas encore observé pour les autres oxydes, *cette absorption Debye présente deux composantes* (I et II sur la figure 1). La figure 1 montre que l'*intensité respective et la position de ces deux composantes varie avec la température du traitement, la température et la fréquence de mesure.*

2° La conductibilité ionique se manifeste au-dessus de 225° K environ.

3° L'énergie d'activation de diffusion des défauts de réseau U $\Big($déduite de $\nu_c = A \exp. -\frac{U}{RT}$, donc

de la courbe Log $\nu_c - \frac{1}{T}$) a, pour la composante I, la valeur suivante : traitement 1190° : 6,5 kcal, soit 0,28 eV ; traitement 1100° : 4,4 kcal, soit 0,19 eV. Les valeurs relatives à la composante II sont du même ordre de grandeur. D'après Fritsch, un traitement à 900°, pendant 30 h en atmosphère d'oxygène, sous pression, donne 0,38 eV; les valeurs citées par Miller Jr. sont nettement plus élevées : il conviendra donc, dans des expériences ultérieures, d'attacher une importance extrême à la méthode de préparation et à la pureté de ZnO examiné.

4° La détermination du terme *A* de la formule précédente permettra vraisemblablement de retrouver les fréquences (infrarouges) de vibration du réseau cristallin [4]; la détermination de l'intensité de l'absorption permettra par ailleurs, de connaître le nombre de défauts de réseau.

De ces données préliminaires, nous tirerons ces conclusions : l'hypothèse de l'existence de *dipôles liés à des défauts de réseau* est maintenant bien confirmée. En outre, on voit que la *spectroscopie hertzienne apporte un nouveau procédé simple de détermination des niveaux des bandes d'énergie des semi-conducteurs; cette nouvelle méthode spectrale complète donc les données des rayons X et des spectres optiques* (fluorescence, absorption, photoconductivité). Par ailleurs son intérêt pratique résulte notamment de l'importance des semi-conducteurs dans de nombreux problèmes techniques.

[1] A paraître *J. Chem. Phys.*
[2] *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2312.
[3] *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1013; 1950, **230**, 2094; 1951, **232**, 2132; à paraître *J. Chimie Phys.* (Colloque Changements de phase, Paris 1952).
[4] *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 959; 1950, **18**, 913.
[5] *Voir* par exemple SEITZ, Théorie moderne des solides. MOTT et GURNEY Electronic Processes in ionic crystals, SHOKLEY Electrons and holes.
[6] Semi-conducting materials. Conference Reading (Butterworths Scientific Publications London, 1951).

Manuscrit reçu le 8 octobre 1952.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 13, NOVEMBRE 1952, PAGE 590.

REVUE DES LIVRES

CAUCHOIS (Y.), **Atomes. Spectres. Matière** (1 vol. 19 × 14 cm, 636 pages, Albin Michel, Paris, 1952, 1800 f).

Des cinq parties de ce livre, quatre, les dernières, sont consacrées aux particules et à la Physique corpusculaire.

L'auteur décrit dans la première section de son Ouvrage les expériences qui ont conduit l'esprit à « l'hypothèse atomique », puis examine les différents états de la matière de ce point de vue. Un rappel des principes de la Thermodynamique termine cette partie.

L'énumération, la classification des particules, la description de leurs propriétés occupent la seconde section de l'Ouvrage.

L'auteur rappelle et décrit les expériences fondamentales qui ont permis d'effectuer la détermination de la charge de l'électron et de sa charge spécifique; il termine par une description de « quelques méthodes classiques de spectroscopie de masse ».

Les informations les plus nombreuses et les plus précises nous ont été fournies par la lumière, sur la structure des atomes et des molécules, aussi la troisième partie de ce livre traite-t-elle des spectres optiques d'atomes. Les insuffisances de l'ancienne théorie des quanta ont ainsi imposé l'introduction de la Mécanique ondulatoire et des notions de Mécanique ondulatoire appliquées aux électrons atomiques se placent donc naturellement à la suite d'une étude des spectres d'atomes.

La dernière section est consacrée aux rayons X.

On ne saurait porter jugement plus autorisé que celui de M. Cabannes en fin de sa préface.

« Destiné aux physicochimistes qui doivent en connaître, le livre de Mlle Cauchois sera lu avec intérêt par les spécialistes de toutes les branches de la Physique et de la Chimie, il les sortira de leur laboratoire et leur ouvrira de larges horizons. »

M. BADOZ.

DUPOUY (G.), **Éléments d'Optique électronique** (1 vol. 16,5 × 11,5 cm, 218 pages, Armand Colin, Paris, 1952, 260 f).

M. Cabannes affirme dans la préface de ce livre que « l'heure était venue de faire le point » en Optique électronique.

Pour réaliser ce dessein l'auteur nous rappelle d'abord les notions élémentaires et indispensables à la compréhension de son Ouvrage : action des champs électrique et magnétique sur le mouvement des électrons; puis traite des lentilles électroniques électrostatiques, il établit les équations de la trajectoire des électrons dans un champ électrique de révolution et illustre son propos d'exemples simples.

Avant d'étudier plus complètement la lentille électrostatique symétrique à trois électrodes, à laquelle est consacré un chapitre, l'auteur est conduit tout naturellement à nous parler de la détermination expérimentale, à l'aide de la cuve rhéographique, de la répartition du potentiel et du champ entre les électrodes.

Les lentilles magnétiques font l'objet des deux chapitres suivants.

L'auteur passe ensuite en revue les défauts des lentilles électroniques.

Le livre se termine par un chapitre consacré au microscope électronique « l'une des applications les plus importantes de l'Optique électronique » et une bibliographie clot l'ouvrage.

M. BADOZ.

MERCIER (A.), **Leçons sur les principes de l'Électrodynamique classique** (1 vol. 16,5 × 23, 5 cm, 74 pages, Éditions du Griffon, Neuchatel (Suisse); Éditeur français : Dunod, Paris, 1952).

Ce petit Ouvrage s'adresse au lecteur possédant déjà une connaissance d'Électrodynamique théorique et d'Électromagnétisme. Il a le grand mérite de préciser de façon rigoureuse l'axiomatique de l'Électrodynamique, de faire une étude du rôle que doivent jouer les constantes ε et μ et surtout de bien marquer les associations par couples des grandeurs : champ électrique-induction magnétique (champ réel) et champ magnétique-induction électrique (champ auxiliaire). L'Ouvrage se termine par une application à l'axiomatique des nombres de Clifford.

J. COMBRISSON.

CHARRON (F.), **Étude des corps plastiques sous pressions élevées** (1 vol. 27 × 18 cm, 31 pages, Service de documentation et d'information technique de l'Aéronautique, Paris, 1951, 300 f).

Après avoir reconnu l'existence d'un coefficient de frottement et de viscosité pendant la déformation d'un plastique, l'auteur se propose de les déterminer. Il signale d'abord les difficultés dues à l'anisotropie qui engendre le mouvement et à la thixotropie et qu'il a rencontrées au cours de ses expériences.

Le chapitre II est consacré à l'étude théorique des divers procédés de mesure des coefficients de viscosité et de frottement à la pression atmosphérique : mouvement entre plaques parallèles mobiles dans leur plan, en translation ou en rotation; mouvement entre deux plaques parallèles sous l'effet d'une différence de pression, mouvement dans les tubes et enfin « problème du plongeur », qui permet l'étude de ces deux coefficients sous pression variable.

La partie expérimentale fait l'objet du troisième chapitre. A la pression atmosphérique l'auteur utilise un dispositif qui rappelle le viscosimètre de Conette. Sous pressions, il emploie un plongeur qui se déplace dans un tube rempli de plastique sous pression.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans des tableaux.

M. BADOZ.

RAMON (Y.) et FERRANDO (prof. F.), **Micromécánica elemental** (1 vol. 16 × 21 cm, 282 pages, Editorial Dossat, Madrid-Buenos Aires, 1951).

Ce livre est dédié à l'étude élémentaire des théories modernes relatives à la constitution de la matière et à la nature de la radiation. En utilisant des méthodes simples, l'auteur fait un exposé des lois qui président les mouvements des particules élémentaires dans ces cas où les lois de la Mécanique classique sont insuffisantes, et où il faut, grâce à la théorie des quanta, franchir le fossé qui sépare la Physique macroscopique de la Physique atomique et nucléaire.

Le livre commence par un chapitre consacré à la théorie relativiste d'Einstein et principalement aux modifications fondamentales qu'elle introduit dans les équations de la Mécanique.

Le deuxième chapitre se rapporte à l'étude des diverses particules matérielles, neutres ou électrisées. Les théories du photon, de l'effet photoélectrique et de l'effet Compton sont incluses dans cette section du livre.

Un chapitre intitulé « Atome de Bohr » contient la méthode générale de quantification des orbites. Le principe de correspondance, les règles de sélection, la structure fine, l'effet Zeeman et le spin sont, en particulier, des sujets développés par l'auteur avec une grande maîtrise.

Il s'occupe ensuite des ondes de phase et du principe d'indétermination et tout un chapitre est consacré à l'équation de Schrödinger et son interprétation.

Dans d'autres sections du livre sont traitées les questions suivantes : Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes, Atomes avec plusieurs électrons, Molécules.

Quoique modestement intitulé « Indications sur la Mécanique quantique », le chapitre IX, où l'auteur fait un résumé des idées de Heisenberg, Born, Jordan et Dirac, nous semble être l'une des parties les plus intéressantes du livre.

Les sujets développés dans les deux derniers chapitres sont : Perturbations, symétrie et antisymétrie, Noyau atomique.

Le livre de M. le Professeur Ferrando est, en somme, une introduction excellente à l'étude de la Physique moderne. Il est composé et rédigé avec une grande compétence et de façon assez personnelle. C'est un livre qui, venant à remplir un vide qui existait dans la littérature scientifique en langue espagnole, sera d'une utilité remarquable pour tous ceux qui voudront s'initier dans l'étude des théories physiques actuelles.

M. RISCO.

ROCARD (Y.), **Électricité** (1 vol. 16 × 26,5 cm, VI + 538 p.; Masson, Paris, 1951, 2 200 f).

Ce traité d'Électricité correspond au cours de Physique générale professé par M. Rocard à la Sorbonne. Rompant avec la tradition, il a voulu inclure dans son exposé l'Électronique et les principales applications de cette technique. Il était obligatoire pour cela de restreindre les développements, que l'on trouve dans les cours similaires, concernant l'électricité théorique et les divers appareils et instruments. Il est certain qu'un enseignement de Physique générale, pour répondre à son objet, doit être une vue d'ensemble de l'état actuel de la Physique. La difficulté réside dans le dosage de l'importance à accorder aux divers chapitres.

Cet Ouvrage présente un grand intérêt, l'exposé est facile à suivre en général; de nombreuses applications tirées des réalisations récentes illustrent la partie théorique. Il permet aux étudiants d'aborder ultérieurement la Physique moderne. Il est dommage que dans cette voie, l'auteur n'ait pas eu le temps d'étoffer le livre. Je dois signaler qu'il arrive souvent que les repères des figures ne correspondent pas au texte, ce qui est fort gênant pour le lecteur.

Voici les grandes divisions de l'Ouvrage et le nombre des pages qui y sont consacrées.

Électrostatique (88); Magnétisme (43); Électrocinétique (26); Électrodynamique (71); Courant alternatif (64); Propagation. Rayonnement (52); Électron libre (142); Électrolyse (29); Unités (12).

G. DUPUY.

BRINI (D.), RIMONDI (O.) et VERONESE (P.), **Guide pour la résolution des problèmes de Physique** (2 vol. 25 × 17 cm, 340 et 430 pages, Prof. Riccardo Pàtron, Bologne, 1951).

Ce livre a été rédigé en vue des examens de Physique expérimentale de l'Université de Bologne. Le niveau de ces nombreux exercices correspond à peu près à celui du M. P. C. en France. Ils peuvent être répartis en deux groupes; dans le premier, on trouvera des exercices qui sont de simples applications des cours, dans le second, la difficulté est plus grande, leur résolution demande une compréhension du sujet, ils permettent de clarifier et de fixer l'ordre de grandeur de nombreux phénomènes. Très rarement les solutions sont détaillées de telle façon que, l'étudiant qui ne les a pas trouvées lui-même, doit se reporter aux traités ou cours correspondants. Ceci nous paraît une bonne chose.

Les problèmes sont naturellement groupés et sont relatifs aux chapitres suivants : Unités de mesure; Principes de la Mécanique; Mécanique des fluides; Propagation de la chaleur; Changements d'état; Solutions et systèmes dispersés; Théorie cinétique des gaz; Thermodynamique; Gravitation; Électrostatique; Électromagnétisme-Induction; Courants alternatifs; Ondes électromagnétiques; Passage de l'électricité dans les métaux, les solutions et les gaz; Effet thermoionique; Acoustique; Optique géométrique et Physique; Radioactivité.

Ce guide est excellent et son utilisation est à recommander.

G. DUPUY.

ROTHÉ (E.) et ROTHÉ (J. P.), **Prospection géophysique** (2 vol. 25 × 16 cm; vol. 1 : 438 pages, 168 figures, 3 500 f, vol. 2 : 714 pages, 342 figures, 6 000 f; Gauthier-Villars, Paris, 1950 et 1952).

Cet Ouvrage important traite d'une question qui a considérablement évolué depuis ces dernières années, nombre de travaux et de recherches ayant été stimulés par la découverte possible de gisements de pétrole.

L'exposé des principales méthodes d'investigations se divise en deux parties principales, l'une historique, descriptive et théorique découle d'un manuscrit de M. E. Rothé, l'autre, qui traite des applications pratiques modernes a été écrite par son fils, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, avec le souci de rendre le maximum de services aux ingénieurs sur le terrain.

Pour donner une idée des sujets traités, nous reproduisons ci-dessous la table des matières :

Vol. 1. — Chap. I (*Méthode séismique*) : I. Méthode de réfraction. II. Les deux méthodes de prospection et la propagation des ondes. III. Méthode séismique de réflexion. IV. Appareillage. V. Théorie des récepteurs. (A. Les divers types de couplage dans les séismographes électromagnétiques; B. Fonctionnement des diverses parties de l'équipement). — Chap. II (*Application de la méthode séismique*) : I. La prospection séismique aux États-Unis. II. Quelques exemples des recherches structurales. III. Prospections séismiques en Pologne. IV. Recherches de Morphologie glaciaire. V. Une récente prospection séismique en France. VI. Utilisation de la méthode séismique en mer. — Chap III (*La méthode ionométrique. Prospection des substances radioactives*) : I. Les méthodes; les mesures de laboratoire. II. Prospection par la radiation pénétrante. III. Méthode des couches d'épaisseur variable. IV. Quelques applications géologiques des méthodes radioactives. Prospection par la radiation pénétrante. Le carottage radioactif.

Vol. 2. — Chap. V (*La méthode gravimétrique*) : Les nouveaux gravimètres. Avertissement au lecteur. I. Les gravimètres à ressorts. II. Les gravimètres modernes américains. III. Les gravimètres-pendules. IV. Gravimètres barométriques. V. Le gravimètre de Norgaard. VI. Discussion sur la précision atteinte avec les gravimètres et les pendules. — Chap. VI (*Applications de la méthode gravimétrique*) : I. Exemples d'utilisation des gravimètres. II. Applications de la balance de torsion. — Chap. VII (*Les méthodes électriques*) : I. Théorie des mesures (*Dispositifs fondés sur l'emploi des potentiomètres. Emploi de la méthode de détermination du rapport de chute du potentiel*). II. Méthode électromagnétique de champ. III. Polarisation spontanée. IV. Notions sur le skin-effect. — Chap. VIII (*Applications des méthodes électriques*) : I. L'interprétation des sondages électriques II. Quelques applications des méthodes électriques. III. Recherches hydrologiques par la méthode électrique. IV. Prospection par les courants telluriques. V. Le carottage électrique. — Chap. IX (*Méthode magnétique*). — Chap X (*Application de la méthode magnétique*) : I. Interprétation des mesures. II. Exemples de propspections (I. *Basaltes*; II. *Ophites*). III. Cartographie de massifs magnétiques. IV. Minerais de fer. V. Or. VI. Terrains sédimentaires. VII. Les anomalies magnétiques régionales. VIII. Le magnétomètre aéroporté. — Chap. XI (*Méthodes géothermiques*) : Le degré géothermique et la prospection. *Bibliographie.*

J. Combrisson.

Borel (E.), **L'imaginaire et le réel en Mathématiques et en Physique** (1 vol. 14 × 19 cm, 246 pages, Albin Michel, Paris, 1952, 900 f).

Ce nouveau livre publié dans le cadre de la « bibliothèque d'éducation par la science » est, tout comme les précédents, signés par le grand mathématicien Emile Borel, facile à lire et très intéressant, c'est dire qu'il s'adresse à la fois au lecteur peu « scientifique » et au physicien averti. Ce dernier sera particulièrement intéressé par le rapprochement que fait l'auteur entre les hypothèses absurdes faites par les mathématiciens et qui se sont révélées très fécondes (nombres négatifs, nombres imaginaires, etc.) et celles faites par les physiciens (éther, atomes, quanta, etc.), il réalisera, qu'en fait, l'hypothèse de l'existence de nombres négatifs n'est pas moins absurde que celle des quanta par exemple, seule une familiarité plus ou moins grande avec ces diverses hypothèses les rend subjectivement plus ou moins absurdes.

J. Combrisson.

Renault (R.), **Chimie théorique** (1 vol. 21 × 13 cm, 276 pages, Éditions *Revue d'Optique*, Paris, 1952).

Cet Ouvrage est une belle illustration des difficultés qu'il y a à transformer en livre la simple rédaction d'un cours même excellent, dont le contenu est généralement fonction d'une part de l'Optique particulière d'une école et d'autre part du contenu des autres cours.

C'est probablement ce qui explique la disparité qui règne visiblement entre les diverses parties d'un Ouvrage qui contient d'ailleurs un excellent exposé élémentaire des préliminaires quantiques de la Chimie théorique.

La première partie intitulée « structure discontinue de la matière » (50 pages) est consacrée à des généralités classiques sur les notions de corps pur, de corps simple, d'élément, de molécule et d'atome, sur les lois pondérales et volumétriques, sur la détermination des masses atomiques et moléculaires et sur la classification des éléments. L'introduction de la loi de Moseley (classification des éléments) et de la transparence aux rayons X (détermination des masses atomiques) lui confère seul un peu d'originalité.

La deuxième partie intitulée « constitution des atomes » (130 pages) est consacrée à la conception de l'atome, qui résulte de l'application des résultats de la spectroscopie et des notions de la Mécanique quantique à l'atome de Rutherford (atomes de Bohr et de Sommerfeld, atomes hydrogénoïdes et non hydrogénoïdes, spin et principe d'exclusion, couches électroniques). L'intérêt pédagogique de cette partie réside d'une part dans la discrétion de l'appareil mathématique (sans sacrifice de rigueur) et d'autre part dans le mode d'exposition historique adopté par l'auteur. Ainsi, se trouve facilitée pour le lecteur non familiarisé avec ces questions l'acceptation des notions souvent assez artificielles de l'ancienne théorie des quanta dont la nécessité s'introduit ainsi progressivement de façon assez claire. Cet exposé se termine par un chapitre sur l'atome en Mécanique ondulatoire (6 pages) qui essaie de donner une idée des modifications introduites par la Mécanique ondulatoire dans les notions précédemment exposées.

La troisième partie « l'affinité chimique » (90 pages) est principalement consacrée à ce que les chimistes peuvent tirer des notions précédentes : électrovalence, covalence, covalence de coordination, théories de Kossel et de Sidgwick sur les complexes, ponts-hydrogène et forces de van der Waals (sommaire), variations des propriétés chimiques dans la classification périodique. Un chapitre sur la mésomérie et les diagrammes moléculaires est un peu moins clair que ce qui précède. Enfin, l'auteur a cru devoir introduire dans cette troisième partie deux courts chapitres sur la « thermoaffinité » et l' « électroaffinité » (24 pages), où il essaie vainement de condenser dans un espace vraiment trop restreint ce qu'on appelle d'habitude la Thermodynamique chimique. Ces deux chapitres n'apprendront évidemment rien à ceux qui connaissent la question, mais il est à craindre qu'ils n'apportent pas grand'chose non plus à ceux qui l'ignorent. Par ailleurs, il convient d'y regretter des confusions à propos de l'hypothèse de Planck (qui semble encore être considérée comme rigoureuse) et des constantes chimiques. Une idée intéressante est, par contre, de définir la notion abstraite d'entropie à partir de celle plus concrète d'énergie utilisable contrairement à l'ordre classique dans l'enseignement; malheureusement le manque de place n'a pas permis d'utiliser cette idée comme elle devrait pouvoir l'être.

Enfin, dans un Ouvrage en principe destiné à des débutants peu habitués à la Physique et aux Mathématiques (étudiants ou chimistes à formation classique) il serait à désirer que des fautes d'impression ne viennent pas augmenter la difficulté de comprendre certains calculs délicats.

M. Taillade.

Le Gérant : Maurice Blondin. 142443 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1952.